



EESTI MAAÜLIKOOL
Tehnikainstituut

Vilnis Polis

**LÄMMASTIKPLAHVATUSEL PÕHINEVA LABORATOORSE
EELTÖÖTLUSSEADME PLAHVATUSSÜSTEEMI
KONSTRUEERIMINE**

**DESIGN AND CONSTRUCTION OF THE EXPLOSION SYSTEM
FOR LABORATORY PRETREATMENT DEVICE BASED ON
NITROGEN EXPLOSION**

Magistritöö
Tootmistehnika õppekava

Juhendajad: professor Timo Kikas, *PhD*

nooremteadur Vahur Rooni, *MSc*

Tartu 2018

Lühikokkuvõte

Eesti Maaülikool		Magistritöö lühikokkuvõte	
Kreutzwaldi 1, Tartu 51014			
Autor: Vilnis Polis		Õppekava: Tootmistehnika	
Pealkiri: Lämmastikplahvatusel põhineva laboratoorse eeltöötlusseadme plahvatussüsteemi konstrueerimine			
Lehekülgi: 66	Jooniseid: 20	Tabeleid: 5	Lisasid: 19
Osakond / Õppetool: Biomajandustehnoloogiate õppetool			
ETIS-e teadusvaldkond ja CERC S-i kood: T360 Biokeemiatehnoloogia ja T490 Biotehnoloogia			
Juhendaja(d): Timo Kikas, Vahur Rooni			
Kaitsmiskoht ja -aasta: Tartu 2018			
<p>Lignotselluloosse biomassi eeltöötlemiseks pole kujunenud ühtegi universaalset meetodit, mis oleks ökonoomne. Uute eeltöötamise meetodite väljatöötamine omaks suurt tähtsust bioetanooli tootmiskulude alandamisel. Antud magistritöö eesmärk on konstrueerida lämmastikplahvatusel põhinevale laboratoorsele eeltöötlusseadmele plahvatussüsteem, et parendada eeltöötamise tootlikkust. Töö käigus on välja toodud teemakohase kirjanduse ülevaade, milles tuuakse välja biokütuste, biomassi ja eeltöötlusmeetodite olemus. Töö metoodilises osas on seatud eeltöötlusseadmele ja selle plahvatussüsteemile nõuded, mille järgi töötati välja tehniline lahendus. Eeltöötlusseadmele konstrueeriti kandekonstruktsioon ja plahvatussüsteemile düüs, mis tagab seadme ohutu kasutamise ja efektiivsema biomassi eeltöötamise mõju. Edasises töös tuleks muuta seade läbivooluliseks, arendades välja sujuva biomassi sisestuse, et muuta seade suuremahulise tootmise kõlblikuks.</p>			
Märksõnad: bioetanool, lignotselluloos, biomass, eeltöötlus, düüs			

Abstract

Estonian University of Life Sciences Kreutzwaldi 1, Tartu 51014		Abstract of Master's	
Author: Vilnis Polis		Curriculum: Production Engineering	
Title: Design and construction of the explosion system for laboratory pretreatment device based on nitrogen explosion			
Pages: 66	Figures: 20	Tables: 5	Appendixes: 19
Department / Chair: Chair of Biosystems Engineering Field of research and (CERC S) code: T360 Biochemical technology and T490 Biotechnology Supervisors: Timo Kikas, Vahur Rooni Place and date: Tartu 2018			
There is no universal method for economical pretreatment of lignocellulosic biomass. The development of new pretreatment methods would have a great impact on reducing bioethanol production costs. The aim of this master's thesis is to design and construct the explosion system for laboratory pretreatment device based on nitrogen explosion to improve pretreatment productivity. An overview of the relevant literature has been presented in the work, including the nature of biofuels, biomass and pretreatment methods. In the practical part of the work, the requirements for the pretreatment device and its explosion system have been set, according to which a technical solution was developed. Support structure and the nozzle was constructed for pretreatment device, which ensures safe use of the device and improves the effect of pretreatment of biomass. In future work, the device should be developed flow-through for continuous process, by developing a smooth biomass entry in order to make the device suitable for large scale production.			
Keywords: bioethanol, lignocellulose, biomass, pre-treatment, nozzle (orifice)			

SISUKORD

Lühikokkuvõte	1
Abstract	2
Tähised	5
SISSEJUHATUS.....	6
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	7
1.1. Biokütuste definitsioon.....	7
1.2. Biomassi üldisloomustus	7
1.3. Biokütuste liigitus.....	8
1.4. Lignotselluloosne biomass	10
1.4.1. Tselluloos	12
1.4.2. Hemitselluloos.....	12
1.4.3. Ligniin	13
1.5. Lignotselluloosi eeltöötlemine	13
1.5.1. Eeltöötlusmeetodite mõju.....	15
1.5.2. Lämmastikplahvatuslik eeltöötlus.....	17
2. EELTÖÖTLUS SEADE	18
2.1. Patendiuuring.....	18
2.2. Seadmele ja selle plahvatussüsteemile esitatavad toimivus- ja ohutusnõuded.....	19
2.3. Võimalikud tehnilised lahendused.....	21
2.3.1. Plahvatussüsteemi tehniline lahendus 1	23
2.3.2. Plahvatussüsteemi tehniline lahendus 2	24
2.4. Düüs.....	25
2.4.1. Düüsi geomeetria analüüs	25
2.4.2. Valitud düüsi geomeetria ja materjal	26
2.4.3. Arvutused biomassi väljumisele.....	27
2.4.4. Tõstejõud.....	29
2.4.5. Düüsi simulatsioon.....	31
2.5. Eeltöötlusseadme kandekonstruktsioon.....	32
2.5.1. Kandekonstruktsiooni tugevuskontroll	33
2.6. Eeltöötlusseadmele välja pakutud tehniline lahendus	38

KOKKUVÕTE.....	40
SUMMARY	41
KASUTATUD KIRJANDUS	42
LISAD	47

Tähised

A – düüsi suu ristlõike sisepindala m^2

A_0 – reaktori ristlõike sisepindala m^2

A_1 – toruliitmike ristlõike sisepindala m^2

β – düüsi suu ja kõige laiema osa sisediameetrite suhtekoefitsient

C_d – mahalaadimise konstant

D_1 – düüsi kõige laiema osa sisediameeter m

D_2 – düüsi suu sisediameeter m

F_g – eeltöötlusseadmestiku raskusjõud N

F_r – eeltöötlusseadmestikule mõjuv resultantjõud N

$F_{\ddot{u}}$ – eeltöötlusseadmestikule mõjuv ülestõukejõud N

f – suurim läbipaine mm ;

$[f]$ – lubatud läbipaine mm .

g – raskuskiirendus m/s^2

m_r – kogu eeltöötlusseadmestiku mass kg

ρ – biomassi ja vee segu tihedus kg/m^3

ΔP – rõhkude erinevus Pa

P_1 – siserõhk reaktoris Pa

P_2 – manomeetri normaalnäit Pa

Q – vooluhulk düüsis m^3/s

Q_r – massivoolu hulk reaktoris kg/s

r – düüsi suu raadius m

t – biomassi väljumise aeg reaktorist s

V – reaktori kasulik maht m^3

v_0 – voolukiirus reaktoris m/s

v_1 – voolukiirus toruliitmikes m/s

v_2 – voolukiirus düüsist väljudes m/s

SISSEJUHATUS

Energiatarbimise ja fossiilsete kütuste ammendumise tõttu ei ole fossiilsetest kütustest energia saamine enam jätkusuutlik. Transpordisektor tarbib kogu maailma fossiilkütustest ligi 60%, mis tekitab tohutut CO₂ reostust meie atmosfääris [1]. Fossiilkütuste põletamisel vabaneb meie atmosfääri aineringsse seni sidumata olnud süsinikku, mis tõstab õhus kahjulike gaaside hulka. Nende probleemide tõttu on hakatud uurima ja tootma alternatiivseid kütuseid.

Alternatiivseteks kütusteks transpordisektoris peetakse biokütuseid. Biokütuste kasutamine sisepõlemismootoritega sõidukites vähendab CO₂ saastet võrreldes fossiilsete kütustega, kuna biokütuste tootmiseks ei pea maapõuest maavarasid välja kaevama. Taim omastab õhust süsihappegaasi ning biokütuse põlemisel vabaneb sama hulk süsihappegaasi, nagu taim seda oma elu jooksul tarbis, ehk CO₂ koguheide jääb nulli. Seega on hakatud uurima ning tootma vedelkütuseid biomassist.

Kõige levinumaks biomassist toodetud vedelkütuseks on bioetanool, mida toodetakse põhiliselt teraviljast ja suhkruroost ning muudest suhkrut või tärklis sisaldavatest toiduainetest [2]. Bioetanooli tootmiseks kasutatakse valdavalt toiduaineid ning elanikkonna pideva kasvu tõttu ei ole selline meetod moraalne, on hakatud uurima bioetanooli tootmist lignotselluloosest biomassist. Lignotselluloosne biomass ei ole taime söödav osa (puidujäägid, põllumajanduse jääkproduktid, toidujäätmed jpt.), seega see ei konkureeri toiduks kasutatava biomassi ees.

Käesoleva magistritöö temaatikaks on lignotselluloosse biomassi eeltöötlus lämmastikplahvatusel põhineval meetodil, mis on välja töötatud Eesti Maaülikoolis. Eeltötluse eesmärgiks on suurendada lignotselluloosse biomassi suhkrute kääritatavust, et sellest bioetanooli toota.

Töö eesmärgiks oli välja töötada ja konstrueerida laboratoorsele bioetanooli tootmiseseadmele plahvatussüsteem, mis tagaks antud lämmastikplahvatusel põhineva eeltötlusseadme pidevprotsessilise toimivuse ja suurendaks eeltötluse tootlikust.

Magistritöö raames kirjeldatakse biokütuste, biomassi ja eeltötlusmeetodite olemust. Praktilises osas analüüsitakse plahvatussüsteemi lahendusi ning konstrueeritakse autori poolt välja valitud lahenduse järgi plahvatussüsteem ja kogu eeltötlusseadme kandekonstruktsioon.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1. Biokütuste definitsioon

Eesti Vabariigi energiaseaduse käsitluses peetakse biokütusteks puitu ja puidutöötlemise jäätmeid, energeetilisi põllukultuure, energiaallikana kasutatavaid jäätmeid ning biogaasi (sealhulgas ka prügila gaasi) [3].

Biokütus on organismide elutegevuse tulemusel tekkinud ning taastuvuse piires otseselt kütusena kasutatav või kütuseks töödeldud (vääristatud) tahke, vedel või gaasiline aine [4]. Biokütuste hulka kuuluvad bioetanool ja –metanool, biodimetüüleeter (ETBE), biometüülterbutüüleeter (MTBE), biodiislikütus (FAME), hüdrogeenitud taimeõli (HVO), biogaas, biovesinik, erinevad sünteetilised biokütused ja tselluloosi sisaldavast toormest toodetud tahked kütused (hakkpuit, puitbrikett, pelletid). Samuti on biokütus ka elamute ja hoonete soojendamiseks kasutatav orgaaniline materjal (sõnnik, põhk, turvas, olme- ja tööstusjäätmed), mille lagundamisel vabaneb soojusenergiat. Biokütuste põletamisel vabanevat süsinikdioksiidi kliimamuutuse põhjustajana ei võeta arvesse, kuna kütuse põletamisel eraldub sama kogus CO₂ kui taim oma eluea jooksul fotosünteesides seob [5].

1.2. Biomassi üldiseloostus

Euroopa parlamendi uurimiskeskuse tähenduses on biomass bioloogiline materjal, mis on saadud (hiljuti) elavatest organismidest. Biomass hõlmab puitu, põllumajanduskultuure, jäätmeid ja jääke ning samuti loomseid väljaheiteid. [11]

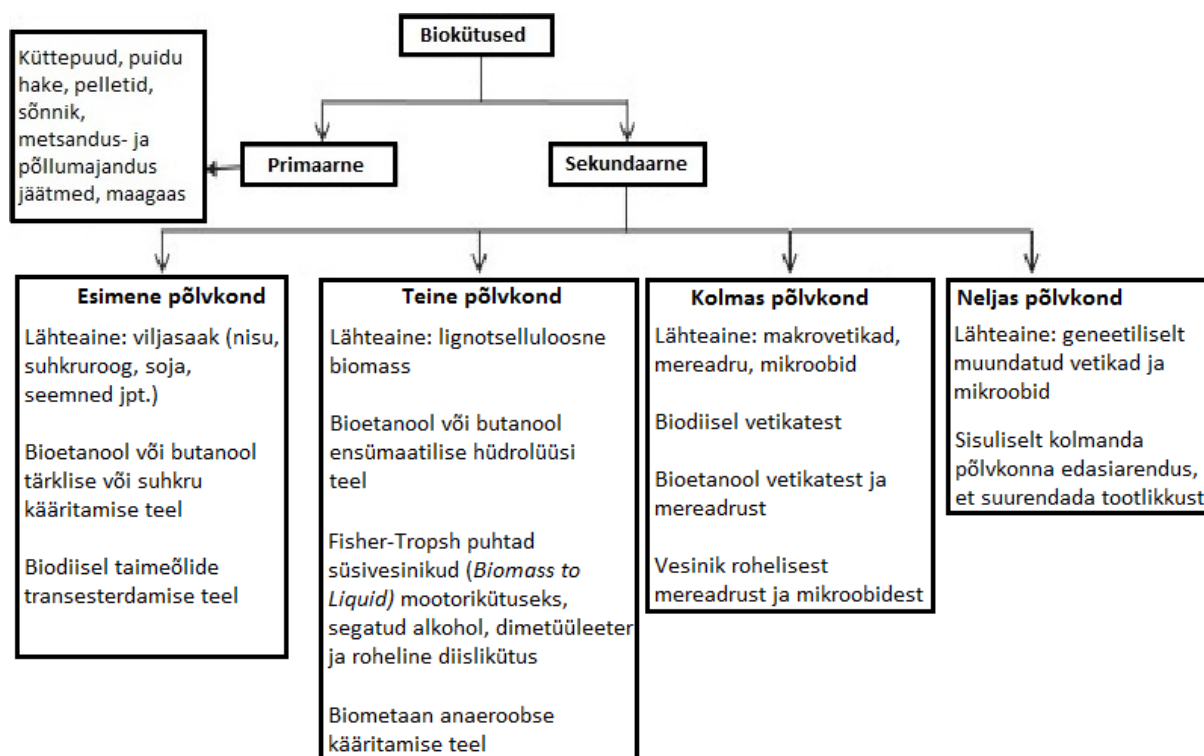
Biomassi on kasutatud kütusena alates sellest ajast, kui inimesed õppisid tuld kasutama. Traditsiooniline biomass viitab puidule, puusõele, põllumajandussaaduste jääkidele ja loomsetele väljaheidetele, mida kasutatakse põhiliselt elektrienergia tootmiseks ja kütmiseks majapidamistes [11]. Põhiliselt saadakse biomassi järgnevatest allikatest ning liigitatakse:

- 1) puit metsandusest või puidu töötlemisest;
- 2) energeetilised põllumajanduslikud kultuurid (päideroog, kanep jpt.);
- 3) põllumajanduskultuuride koristusest või töötlemisest tekkinud jäägid (õled, lehed, jpt);
- 4) toidujäätmed;
- 5) tootmisprotsessi tööstusjäätmed ja kõrvalsaadused. [11]

Biomassi peetakse taastuvaks energia allikaks, kuna seda saab tavaliselt uuendada paari aastakümne jooksul. Praegusel ajal moodustab bioenergia 10% ülemaailmsest energiavarudest [11].

1.3. Biokütuste liigitus

Biokütuseid liigitatakse primaarseteks ja sekundaarseteks. Primaarseid biokütuseid (küttepuu, puiduhake, pelletid jms.) kasutatakse töötlemata kujul - põhiliselt kütmiseks ja elektrienergia tootmiseks. Sekundaarseid biokütuseid saadakse biomassi töötlemise käigus - näiteks: etanool, biodiislikütus, dimetüüleeter jpt., mida saab kasutada sõidukite kütusena ja erinevates tööstuslikes protsessides. Sekundaarsed biokütused on omakorda jaotatud esimeseks, teiseks, kolmandaks ja neljandaks põlvkonnaks (vt. Joonis 1.1). [6, 7]



Joonis 1.1. Biokütuste liigitus [6, 7].

Esimese põlvkonna biokütused on toodetud peamiselt suhkrutest, teraviljast või seemnetest ning töötlemiseks kasutatakse lihtsaid protsesse nagu kääritamine ja transesterdamine, et valmistada lõpptoodang. Tuntuim esimese põlvkonna biokütus on etanool, mida saadakse suhkru kääritamise teel [6]. Biodiislikütust toodetakse õlitaimedest, nagu raps, päevalill, sojauba, tüüpiliselt esterdamise teel [8]. Esimese põlvkonna biokütuste tootmise elujõulisus

on kaheldav, sest nende toormeks on toiduained [6]. Seetõttu on hakatud uurima teise põlvkonna biokütuseid, kuna nende tooraine ei konkureeri toiduainetega.

Teise põlvkonna biokütuseid toodetakse palju moraalsemal viisil kui esimese põlvkonna biokütuseid, sest toormeks kasutatakse lignotsellulooset biomassi. Lignotselluloosne biomass (põllumajandusjäägid, toidujäätmed, puidujäägid jpt.) pole taime söödav osa, st., et see ei konkureeri toiduainetega [6, 8]. Töötlemismeetoditeks on biokeemilised (hüdrolüüs, kääritamine) ja termokeemilised (transesterdamine, gaasistamine, pürolüüs) meetodid [7]. Etanooli ja butanooli saadakse biokeemilise protsessi teel ning biodiislit, metanooli ja dimetüületrit saadakse termokeemilisel töötlemise meetodil [6]. Maapealse biomassi kasutamine teise põlvkonna biokütuste tootmisel tagab parema maakasutuse tõhususe võrreldes esimese põlvkonna biokütustega. Lignotselluloosse lähteaine madalam hind soodustab samuti selle kasutamist söödava biomassi ees. Hoolimata sellest, et lignotselluloos on üks eelistatuim alternatiiv, puudub praegusel ajal ökonoomne tehnoloogia lignotselluloosi töötlemiseks. Nimelt seetõttu, et lignotselluloosil on hea keemiline ja füüsiline vastupidavus töötlemisele.

Kolmanda põlvkonna biokütused on toodetud põhiliselt vetikatest, mis on kõige rikkalikumalt kättesaadav potentsiaalne tooraine [7]. Vetikad ei vaja põllumajandusmaad kasvamiseks ning võivad kasvada hästi ka rasketes ilmastikutingimustes (külmas või kuumas, vähese valgusega). Lisaks kasvavad nad kiiresti ning neid leidub igas olemasolevas Maa ökosüsteemis. Vetikate põhilisteks töötlemismeetoditeks on termokeemiline ja biokeemiline muundamine. Vetikate suure proteiinisalduse tõttu on suuremat tähelepanu pälvinud biodiislikütuse tootmine esterdamise meetodil (termokeemiline) [6]. Bioetanooli ja biobutanooli saadakse vetikate kääritamise teel (biokeemiline) [6]. Samuti on võimalik toota metaani ning biovesinikku vetikate anaeroobse lagundamise meetodil (biokeemiline) [9]. Kuigi vetikad on pälvinud suurt tähelepanu biokütuste toormena, puuduvad praegusel ajal ökonoomsed vetikate kasvatamise viisid. Nimelt vetikate kasvatamine nõuab palju energiat, vett ja väetist, mida saaks kasutada põllumajandussaaduste (toidukultuuride) kasvatamiseks. Seega kolmanda põlvkonna biokütuste toore on palju kallim teise põlvkonna lignotselluloosest toorainest, mida tekib igal aasta tohututes kogustes ning mille kasvatamisele ei pea tähelepanu pöörama.

Neljanda põlvkonna biokütuste põhiliseks toormeks on geneetiliselt muundatud vetikad. Vetikate geneetiline muundamine suurendab nende tootlikkust ja seega süsiniku püüdmise

võimet [10]. Arvatakse, et neljanda põlvkonna biokütuste tooraine on süsinik-negatiivne energiaallikas, mis aitaks vähendada CO₂ kogusid geneetiliselt muundatud vetikate kasvatatavas ökosüsteemis [7]. Biokütused ja töötlemismeetodid on samad nagu kolmandas põlvkonnas [10]. Neljanda põlvkonna biokütuste tootmine on veel algstaadiumis ja kallis, samuti vajab täiendavat uurimist ja arendamist.

1.4. Lignotselluloosne biomass

Lignotselluloosne biomass on kõige kiiremini taastuv looduslik maavara [12]. Paljud uuringud on näidanud, et lignotselluloosne biomass omab suurt potentsiaali biokütuste ja kemikaalide (väetised, polümeerid, aminohapped jpt.) säästvaks tootmiseks [13]. Lisaks on see saadaval kogu maailmas. Lignotselluloossele biomassile on viidatud kui arvukale süsiniku-neutraalsele taastuvale loodusvarale, mis võib vähendada CO₂ heitmeid ning atmosfääri õhusaastet [13]. Seega on lignotselluloosne biomass paljutõotav alternatiiv fossiilsetele kütustele. Peale selle peetakse lignotselluloosse biomassi peamist komponenttselluloosi potentsiaalseks kandidaadiks naftapõhiste polümeeride asendajana [14]. Nimelt eelkõige oma keskkonnasõbralike omaduste tõttu, nagu taastuvus, bioloogiline kokkusobivus polümeeridega ja biolagunevus.

Jätkusuutliku biokütuste ja kemikaalide tootmise üle on palju arutletud. Näiteks on jätkusuutlikkusega seotud kriitilised mured praegusel ajal bioetanooli tootmisega, mis tugineb põhiliselt tärklis- ja suhkrut sisaldavatele taimekultuuridele [13]. Selliste põllukultuuride limiteeritud varud on põhjustanud konkurentsi toidu tootmisega [15]. Lignotselluloosel toormel on olulised eelised toiduks kasutatava biomassi ees. Nimelt pole lignotselluloosne materjal taime söödav osa (leht, juur, õis, õled jpt.), seega see ei konkureeri inimeste toidulauaga. Lisaks tekib lignotselluloosseid jäätmeid metsandusest, põllumajandusest ja toidu töötlemisest iga aasta suurtes kogustes. Nende jäätmete kõrvaldamine prügilasse võib põhjustada tõsiseid keskkonnaprobleeme; kuigi neid „jäätmeid“ saaks kasutada erinevate lisandväärtusega toodete tootmiseks [16]. Lignotselluloosne biomass on odavam kui mõni muu oluline biokütuste toore (teravili ja vetikas) [13]. Samuti on see märkimisväärselt odavam kui toornafta.

Lignotselluloosse biomassi toorme allikad jagatakse nelja põhikategooriasse:

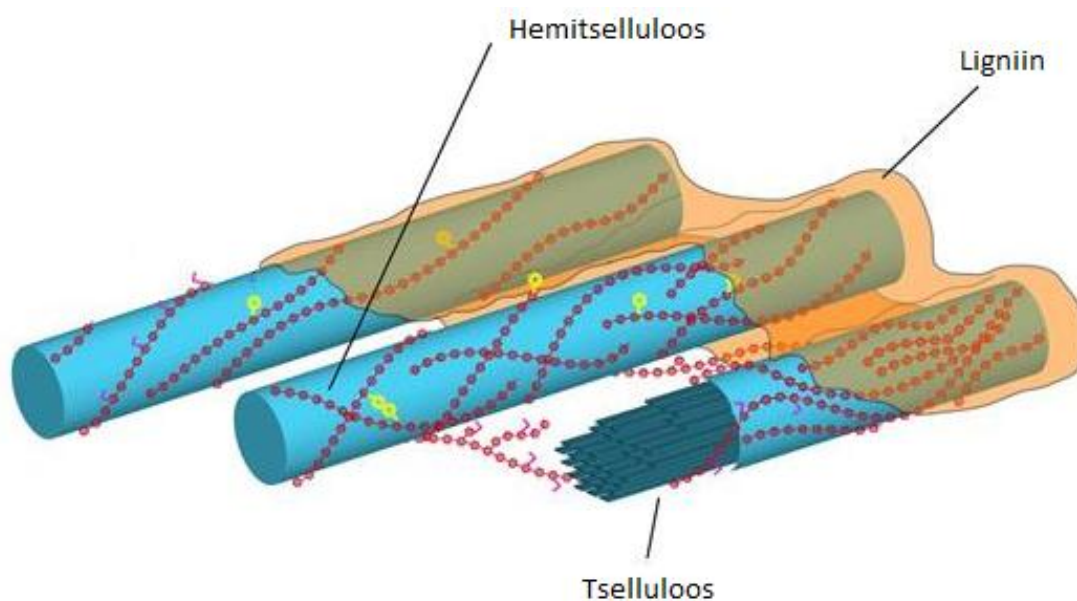
- 1) põllumajandusjäägid;
- 2) energiataimed;
- 3) puidujäägid;
- 4) vanapaber [8].

Teisest küljest on endiselt suureks väljakutseks lignotselluloosse biomassi töötlemine kütusteks ja polümeerideks [14]. Lignotselluloosil on välja arenenud tugev vastupidavus lagunemisele. See omadus muudab lignotselluloossed materjalid resistentseks ensümaatilisele ja keemilisele lagundamisele (hüdrolüüsile) [17].

Lignotselluloosne biomass koosneb kolmest põhilisest polümeerist- tselluloos, hemitselluloos ja ligniin (vt. Joonis 1.2) [18]. Lisaks sisaldab lignotselluloos veel pektiini ja rakukesta koostisse kuuluvaid valke jne [13]. Kolme põhilise polümeeri osakaal biomassis oleneb taime liigist (vt. Tabel 1.1) ja kasvutingimustest [19].

Tabel 1.1. Tselluloosi, hemitselluloosi ja ligniini sisaldus lignotsellulooses biomassis % [19]

Biomass	Tselluloos	Hemitselluloos	Ligniin
Lehtpuu	40-55	24-40	18-25
Okaspuu	45-50	25-35	25-35
Nisuõled	~30	~50	~15
Maisitõlvikud	~45	~35	~15
Hein, rohi, muru	25-40	35-50	10-30
Vitshirss	~45	~34	~12

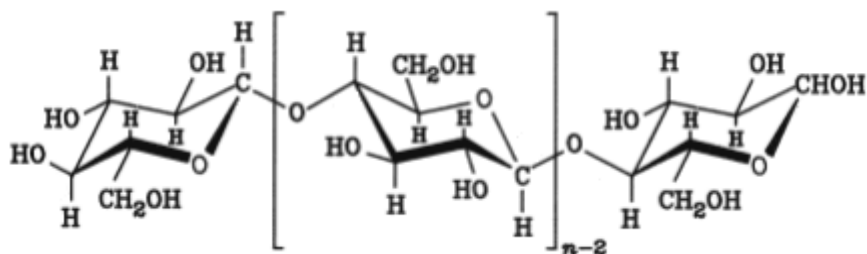


Joonis 1.2. Põhilised struktuurikomponendid taime rakuseintel [18].

1.4.1. Tselluloos

Tselluloos on enam levinud biopolümeer Maal ja on laialt levinud enamikes taimedes, bakterites, vetikates ja muus biomassis. Tselluloos on peamine komponent taime rakus. Tselluloosi osakaal taimetes varieerub harilikult 35 – 50% taime kuivmassist, erandiks on puuvill, milles tselluloosi sisaldus ulatub peaaegu 100%-ni. [20]

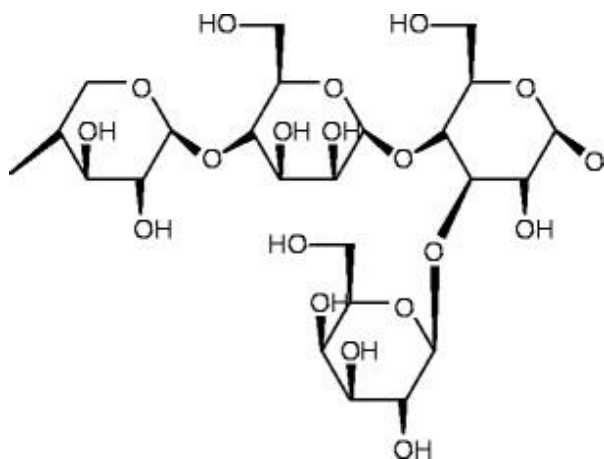
Tselluloos põhineb β -1,4-polüatsetaal tsellobioosil. Tselluloos on glükoosi polümeer, sest tsellobioos koosneb kahest glükoosimolekulist. Keemiline valem tselluloosil on $(C_6H_{10}O_5)_n$, kus n on polümerisatsiooniaste, mis näitab elementaarlülide arvu (Joonis 1.3). Elementaarlülide arv võib ületada 17 000-t, tavaliselt on see 800 – 10 000. Puitses massis on elementaarlülide arv 300 – 1700. [21]



Joonis 1.3. Tselluloosi molekuli keemiline struktuur [21].

1.4.2. Hemitselluloos

Hemitselluloos on haruline süsivesiku polümeer ja moodustab 25 – 30% kogu taime kuivmassist. Hemitselluloos on polüsahhariid, millel on väiksem molekulaarmass ja lühem molekulahel kui tselluloosil (Joonis 1.4). Hemitselluloos on kergesti hüdrolüüsuv suhkruteks. [22]



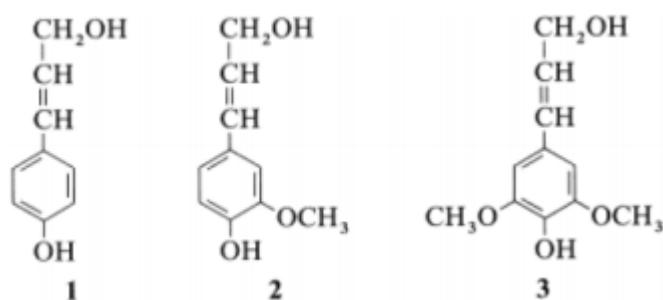
Joonis 1.4. Hemitselluloosi üldine keemiline struktuur [23].

Hemitselluloos on üldine mõiste, see esindab polüsahhariidide perekonda, millesse kuuluvad arabino-ksülaan, glüko-mannaan, galaktaanid ning teised, mida leidub taime rakuseinal ning mis on erineva koostise ja struktuuriga, olenevalt nende allikast ja ekstraktsiooni meetodist. Taimest saadud hemitselluloos omab kõrget polüdisperssust ja polümolekulaarsust. Polümerisatsiooniasend ei ületa 200 ühikut, samas kui minimaalne limit on umbes 150 monomeeri. [21]

1.4.3. Ligniin

Ligniin on kõige keerukam looduslik polümeer. See on amorfne kolme-mõõtmeline polümeer, kus domineerivad fenüülpropaani ühendid. Kõige sagedasemalt esinevad fenüülpropaani ühendid on p-kumarüülalkohol, koniferüülalkohol ja sinapüülalkohol (Joonis 1.5). [21]

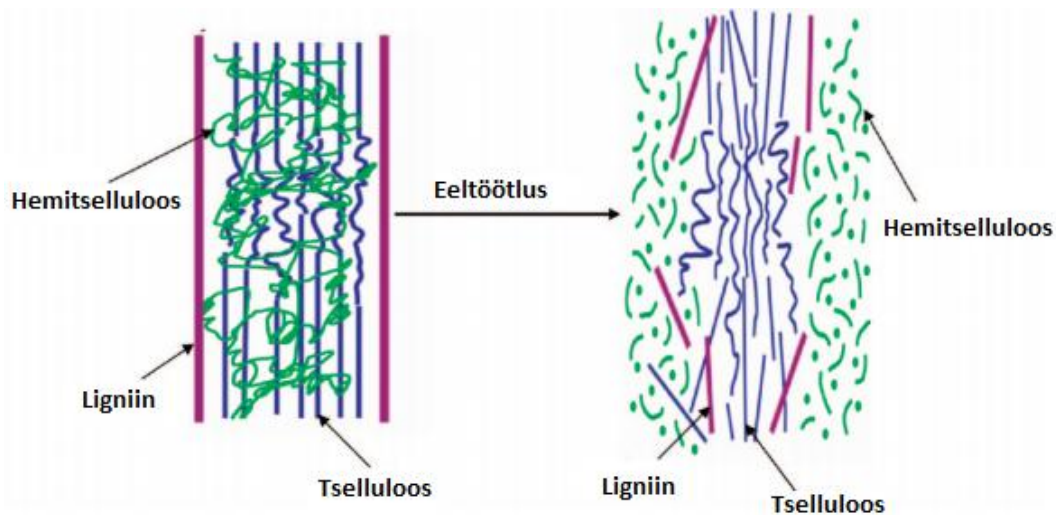
Ligniin käitub taimes kui lahustumatu kolmemõõtmeline võrgustik. Ligniin omab suurt tähtsust raku arengus, kuna see mõjutab taime veetransporti ja metabolismi. Lisaks käitub ligniin kui sideainena rakkude vahel, luues komposiitmaterjali, millel on märkimisväärne vastupidavus lahustumisele ning pakub kaitset mikroobide ja kahjurite eest. [24]



Joonis 1.5. Keemiline struktuur põhilistest ligniini ehitusblokkidest: 1 – p-kumarüülalkohol; 2 – koniferüülalkohol; 3 –sinapüülalkohol [21].

1.5. Lignotselluloosi eeltöötlemine

Eeltöötlus on esimene ja kõige tähtsam samm bioetanooli tootmiseks lignotselluloosist. See on vajalik selleks, et muuta tselluloos palju kättesaadavamaks ensüümidele, mis muundaksid süsivesikute polümeerid kääritatavateks suhkruteks [25]. Eeltöötlust on täheldatud üheks kõige kulukamaks töötlemisetapiks lignotselluloosi muundamisel kääritatavateks suhkruteks [21].



Joonis 1.6. Põhimõttejoonis eeltötluse efektist lignotselluloosle biomassile [26].

Eeltöötlus kaasab lignotselluloosi muundamist selliselt, et tselluloosi ja hemitselluloosi (ensümaatilise) hüdroolüüs toimuks palju kiiremini ning suurema saagikusega. Võimalikeks eeltötluse eesmärkideks on näiteks eraldada ligniin ja vähendada tselluloosi kristallilisust (Joonis 1.6). Järgnevad kriteeriumid suurendavad lignotselluloosi (ensümaatilise) hüdroolüüsi efektiivsust [21]:

- 1) lignotselluloosi poorsuse ja eripindala suurenemine;
- 2) ligniini struktuuri modifitseerimine;
- 3) ligniini eemaldamine;
- 4) hemitselluloosi (osaline) depolümeriseerimine;
- 5) hemitselluloosi eemaldamine;
- 6) tselluloosi kristallilisuse vähendamine [21].

Eeltötlusmeetodid jagunevad nelja põhikategooriasse:

- 1) **Mehaanilise** eeltötluse eesmärk on vähendada lignotselluloosi polümerisatsiooni astet ja suurendada biomassi eripindala. Lisaks vähendab mehaaniline eeltöötlus tselluloosi kristallilisust. Mehaaniline eeltöötlus kujutab endast biomassi jahvatamist ja purustamist. Tavaliselt on biomassi suuruse vähenemine pärast purustamist või jahvatamist 0,2 – 2 mm [26]. Samuti töödeldakse lignotselluloosi mikrolainetega ja ultraheliga. Mehaanilised meetodid on suhteliselt lihtsad, kuid nõuavad palju energiat ja jõudu, mis suurendavad eeltötluskulusid.
- 2) **Keemilise** eeltötluse eesmärgiks on lignotselluloosi lagundamine, kasutades lahusteid, mis nõrgestavad materjali struktuuri või lagundavad need täielikult.

Levinumad keemilised eeltötlusmeetodid on kas hapetega, alustega, ioonse vedelikuga või orgaaniliste lahustitega (metanool, etanool, atsetoon jpt.) [27]. Keemiline eeltötlus (hüdrolüüs) on üks enamlevinumatest meetoditest. Selle puuduseks on kemikaalide kõrge hind ning nende kokku korjamine pärast eeltötlust. Kemikaalide kokku korjamine pärast eeltötlust on oluline, kuna see vähendaks keskkonnareostust ja eeltötluskulusid.

- 3) **Bioloogilise** eeltötluse põhiliseks eesmärgiks on lagundada ligniini ja hemitselluloosi. Antud eeltötlusmeetodi puhul kasutatakse lignotselluloosi hüdrolüüsiks mikroorganisme, nagu seeni ja baktereid. Kõige sagedasemalt kasutatakse valget majaseent, mis on kõige efektiivsem ligniini lagundamisel [27]. Bioloogilisi eeltötlusmeetodeid peetakse kõige keskkonnasõbralikumaks, kuna antud protsess ei vaja palju energiat ning ei tekita toksilisi ühendeid. Puuduseks on eeltötluse aeglane kiirus (48 tundi kuni mitu kuud), samuti tarbivad mikroorganismid osa glükoosist oma elutegevuse jaoks ära [26].
- 4) **Füüsikalise-keemiline** eeltötlus on kombineeritud meetod keemilisest ja mehaanilisest eeltötlusest. Sisuliselt on tegemist hüdrotermilise protsessiga, kus põhiliseks mehhanismiks on kõrge rõhk. Enimlevinud meetodid on auruplahvatusel põhinev eeltötlus, AFEX (ammoniaakku paisutamine), superkriitilise CO₂ plahvatusel põhinev eeltötlus, SO₂ plahvatusel põhinev eeltötlus ja elektriline eeltötlus. Füüsikalise-keemilise eeltötlusmeetodi eeliseks on hea lignotselluloosse materjali lagunemine, samuti on üldjuhul ökonoomsem kui keemiline eeltötlus. [27]

1.5.1. Eeltötlusmeetodite mõju

Käesoleval ajal on eeltötluse tuntuimatest meetoditest – happeline hüdrolüüs, auruplahvatus kõrgel temperatuuril rõhu järsu alanemisega, ülekuumutatud veega temperatuuril 180-230 °C juures, ammoniaakaalne töötus – nn. AFEX eeltötlus, leeliseline eeltötlus jpt [28]. Ükski nimetatud eeltötluse moodus ei ole muutunud omade puududuste tõttu universaalselt kasutatavaks (Tabel 1.2). Arvatakse, et uute eeltötluse meetodite väljatöötamine omaks suurt tähtsust bioetanooli tootmiskulude alandamiseks.

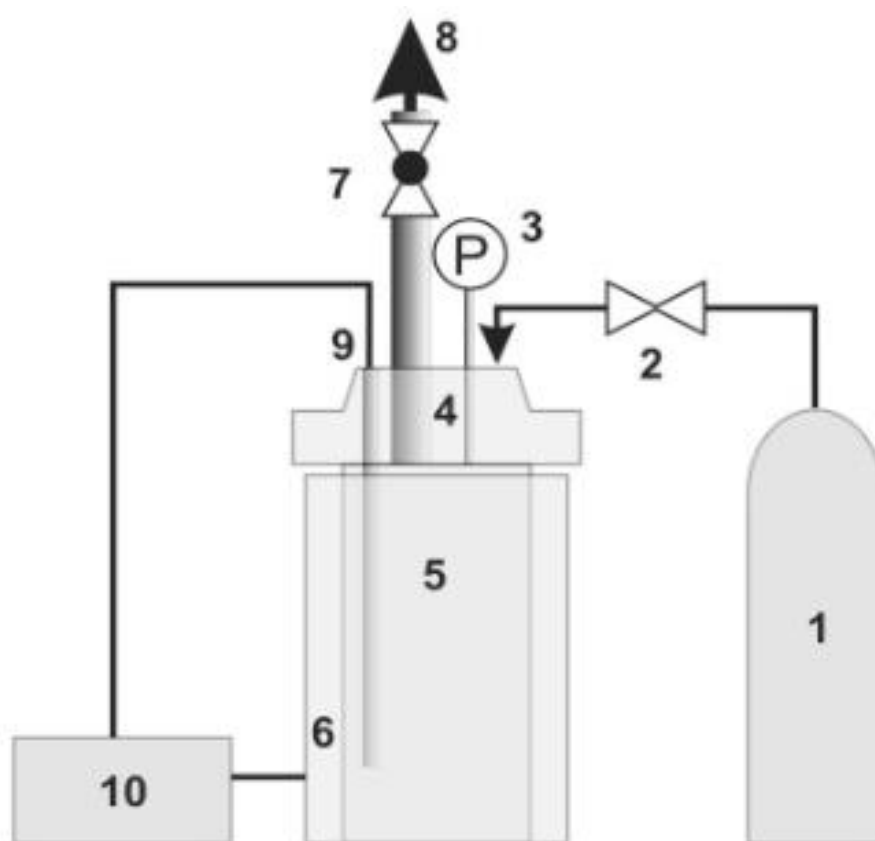
Tabel 1.2. Eeltöötlusmeetodite mõju lignotselluloosse materjali koostisele [28]

Eeltöötluse meetod		Eripindala suurenemine	Tselluloosi dekristallisatsioon	Hemitselluloosi eemaldamine ja lahustuvus	Ligniini eemaldamine	Inhibiitorite teke	Puudused
Mehaaniline		++	++	-	-	-	Kõrge energia kulu
Bioloogiline		++	+	+/-	++	-	Madal hüdrolyüsi saagikus, aeglane kiirus, mikroorganismide eest tuleb hoolt kanda
Keemiline	Hape	++	-	++	+	++	Korrosiooni teke, väheneb suhkrute teke
	Leelis	++	-	+	++	+/-	Aeglane kiirus
	Ioonvedelik	++	++	+	+	-	Ioonvedeliku kallis hind
	Orgaanilised lahustid	++	PA	++	++	-	Kõrge hind, lahustite utiliseerimine
	Osonolüüs	++	PA	-	++	-	Kõrge protsessi hind
Füüsikalise-keemiline	Auru-plahvatus	++	-	++	+/-	++	Mitte-täielik ligniini matriksi katkestamine
	AFEX	++	++	+	++	+/-	Kõrge rõhk, madal efektiivsus sobib kõrge ligniinisaldusega biomassile
	CO ₂ plahvatus	++	-	++	-	-	Kõrge rõhk, ei mõjuta ligniini ja hemitselluloosi
	Märg oksüdatsioon	++	+	++	++	+/-	Hapniku ja katalüsaatori kõrge hind

++: kõrge mõju, +: keskmine mõju, +/-: madal mõju, -: mõju puudub, PA: Pole andmeid.

1.5.2. Lämmastikplahvatuslik eeltöötlus

Antud magistritöö keskendub uudsele füüsikalise-keemilisele - N_2 plahvatusliku rõhu langetusel põhinevale biomassi eeltötlusmeetodile, mis on välja töötatud Eesti Maaülikoolis teadlaste poolt (Joonis 1.7). Antud eeltötlusmeetodis segatakse biomass veega ja asetatakse reaktorisse. Reaktorit kuumutatakse ning täidetakse rõhu all N_2 gaasiga. Lämmastiku molekulid on vee molekulidest väiksemad, mistõttu tungivad nad paremini biomassi rakkudesse. Surve vabastamine võimaldab lämmastikgaasil paisuda, avades tselluloosse biomassi struktuuri ning suurendades ensümaatilise hüdrolyüsi jaoks juurdepääsetavat eripindala. Kirjeldatud eeltötlusmeetod on ökonoomne ja keskkonnasõbralik, kuna ei kasutata lisakemikaale ning ei teki toksilisi ühendeid. [29]



Joonis 1.7. N_2 plahvatusel põhinev lignotselluloosse biomassi eeltötlusseade. 1- N_2 survepaak; 2- rõhu reguleerimisventiil; 3- manomeeter; 4- reaktori kaas; 5- reaktor; 6- soojenduselement; 7- rõhuvabastusventiil; 8- ventileerimissüsteem; 9- termopaar; 10- temperatuurikontroll [29].

2. EELTÖÖTLUS SEADE

2.1. Patendiuuring

Patendiuuringu eesmärgiks on otsida ja uurida erinevaid patenditud sarnaseid eeltöötlusseadmeid, selleks, et tagada arendatava seadme originaalsus ning koguda uusi mõtteid seadme arendamiseks. Patentide otsimiseks kasutati Google ja Wipo Patentscope andmebaase [30-33]. Patente otsiti teemakohaste märksõnade abil (nt *biomass pretreatment*, *lignocellulose pretreatment*, *explosion pretreatment*). Tähelepanu pöörati järgnevatele patentidele ja nendes esinevatele kitsaskohtadele:

1. **AU2017245472** Method and device for thermal biological breakdown and dewatering of biomass:

Antud patendi puhul on tegemist meetodi ja seadmestikuga, kus kõigepealt viiakse läbi termiline hüdroolüüs käärituspaagis ligi 150 C° juures 10-40 min jooksul, seejärel toimub kiire rõhu vähendamine, mille tulemusel tekib biomassis auruplahvatus. Peale auruplahvatust suunatakse hüdroolüüsitud biomass tsentrifuugiga kuivatisse, kus eraldatakse biomassist vedelikku, mis suunatakse tagasi käärituspaaki, et toota rohkem biogaasi.

Antud meetod on energiakulukas, kuna biomassi kuivatamine võtab aega ja energiat [30].

2. **WO2010071805A2** Two-stage process for biomass pretreatment:

Tegemist on meetodiga, kus esimeses etapis viiakse madala raskusastmega (0,1-0,3 MPa) läbi auruplahvatus, seejärel lisatakse auruplahvatatud biomassile lahjat väävel- või väävlishapet. Järgnevalt viiakse läbi termiline auruga (0,1-0,3 MPa) hüdroolüüs ligi 200 C° juures 1-60 min jooksul. Seejärel langetatakse järsult rõhku ja selle tulemusel toimub biomassis uuesti auruplahvatus.

Selles meetodis puudusteks on see, et hapete kasutamine tingib vajaduse pH neutraliseerimiseks (lisa kemikaalid, ained). Kemikaalide maksumus tõstab lõpp-produkti omahinda. Samuti pole happed ning paljud kemikaalid keskkonnasõbralikud [31].

3. **US20020164730A1** Procedure for the production of ethanol from lignocellulosic biomass using a new heat-tolerant yeast:

Antud patendi puhul on tegemist meetodi ja seadmestikuga, mis põhineb auruplahvatusel. Kõigepealt lisatakse biomass reaktorisse, kuumutatakse 200°C juures, 1-10 minuti jooksul rõhul 1-3 MPa. Peale auruplahvatust suunatakse biomass tsükklisse, kus eraldatakse biomassist lendlevad osakesed ning filtreeritakse välja vedelik. Pärast filtreerimist suunatakse kuiv biomass käärituspaaki, millesse lisatakse tsellulaasi, ensüüme ja soojust-taluvat pärm (Kluyveromyces marxianus CECT 10875). Käärituspaagis toimub loksutiga (150 rpm) kääritus 42°C juures 72 tundi.

Eeliseks on kiire eeltötluse ja kääritamise aeg. Puuduseks on selle suur ja keeruline seadmestik, mis nõuab suuri energeetilisi ja rahalisi kulusi. Jääksoojust ei kasutata ära ning puudub lisaseadmestik ensüümide ja pärm taaskasutamiseks, mis tõstab lõpp-produkti omahinda [32].

4. US20080008783A1 Process for the treatment of lignocellulosic biomass:

Selle patendi puhul on tegemist AFEX (ammoniakaalne töötlus) meetodiga. Biomassi ja vee segu lisatakse reaktorisse koos ammoniaagiga. Seejärel viiakse läbi termiline hüdroolüüs 50-140°C juures umbes 30 min jooksul. Ammoniaagi vabastamine kõrge rõhu keskkonnast muudab biomassi eeltöödelduks.

Meetodi plussiks on pea täielik ligniini lahustumine. Probleemiks on ammoniaagi kokku kogumine, see on vajalik, kuna ammoniaak on väga mürgine [33].

2.2. Seadmele ja selle plahvatussüsteemile esitatavad toimivus- ja ohutusnõuded

Arendatav seade baseerub Eesti Maaülikoolis väljatöötatud lämmastikplahvatusel põhineval meetodil. Seade peab taluma kõrget temperatuuri ja rõhku, samuti peab olema korrosioonikindel ning ohutu seadme kasutajale kui ka ümbritsevale keskkonnale.

Seadmel peab olema tagatud sujuv gaasisisestus, reaktori temperatuuri ja rõhku peab saama jälgida. Biomass peab reaktorist plahvatuse ajal väljuma.

Seadmele ja tema plahvatussüsteemile esitatavad toimivusnõuded:

- 1) biomass peab reaktorist väljuma;
- 2) taluma temperatuuri kuni 220°C;
- 3) rõhk süsteemis kuni 7MPa;

- 4) korrosioonikindlast materjalist;
- 5) rõhulang peab toimuma düüsi suul;
- 6) pihustatav juga peab olema suunatud, kuid mitte kontsentreeritud ühte punkti.

Samuti peab seade vastama Eesti Vabariigi seadusandlusest lähtuvatele piirangutele ja nõuetele. Järgnevalt on juhitud tähelepanu seadme ohutuse seadusest tulenevalt teemakohastele paragrahvidele.

Seadme ohutuse seadus. Vastu võetud 18.02.2015 [34]:

§ 1. Seaduse eesmärk ja reguleerimisala

- (1) Käesoleva seaduse eesmärk on tagada seadmete ja nendega seotud protsesside ohutus.
- (2) Käesoleva seadusega reguleeritakse seadme kasutusele võtmist ja kasutamist ning seadmetööd.

§ 2. Seaduse kohaldamisala

- (1) Käesolevat seadust kohaldatakse seadmele, seadme kasutusele võtmisele ja kasutamisele ning seadmetööle, kui seadmest lähtub oht inimese elule või tervisele, asjale või keskkonnale (edaspidi *ohu*) ning kui selle ohu vältimine ei ole reguleeritud muu õigusaktiga.
- (2) Käesolevast seadusest tulenevaid nõudeid isiku kompetentsusele ja selle tõendamisele, seadmetööle ning auditile kohaldatakse järgmiste seadmete puhul:
 - 1) suurema kui 0,5-baarise sisemise rõõhuga surveseade või ohtliku kemikaali käitlemiseks kasutatav surveseade olenemata sisemisest rõõhust.

§ 3. Käesolevas seaduses kasutatavad terminid

- (1) Seade on surve-, gaasi- või elektriseade, masin või nendest koosnev tehnosüsteem või muu objekt, milles sisalduv energia või fluidum või millega toimuv protsess tekitab oma olemuse tõttu isegi asjatundjalt oodatava hoorsuse rakendamise korral ohu inimese elule või tervisele, asjale või keskkonnale.
- (2) Surveseade on anum või muu seade, milles on ette nähtud rõhu tekkimine.
- (6) Fluidum on gaas, vedelik või aur puhta faasina või nende segu, milles võib sisalduda ka tahke aine osakesi.

§ 4. Ohutuse tagamine

- (1) Seadme kasutamisel ja seadmetööl tuleb tagada inimese elu ja tervise, asja ning keskkonna ohutus. Ohutuse tagamiseks tuleb rakendada vajalikke abinõusid ohu ennetamiseks,

väljaselgitamiseks, tõrjumiseks ja kõrvaldamiseks ning õnnetusjuhtumi korral negatiivsete tagajärgede vähendamiseks.

§ 5. Seadme kasutusele võtmine

(1) Seadme võib kasutusele võtta, kui:

- 1) see vastab nõuetele, on tehniliselt korras ning ettenähtud otstarbel ja viisil kasutamiseks ohutu, sealhulgas on varustatud kasutamiseks vajalike töökindlate ja -korras juhtimis-, kontroll- ja kaitseseadistega;
- 2) see on paigaldatud kasutamiskohale ja seadistatud nii, et seadmest lähtuv oht on minimaalne ning seadme kasutamine, korrashoid ja kontrollimine ei ole takistatud;
- 3) ettenähtud juhul on tehtud audit, mille järeldusotsuse kohaselt on seade tehniliselt korras ja seadme ettenähtud otstarbel ja viisil kasutamine on ohutu.

(2) Seade on kasutusele võetud hetkest, kui seda hakatakse ettenähtud otstarbel ja viisil kasutama.

§ 6. Seadme kasutamine

(1) Seadet tuleb kasutada ettenähtud otstarbel ja viisil, järgides seadme kasutusele võtmisele kehtestatud nõudeid.

(2) Seadme kasutamisel tuleb tagada, et:

- 1) seadme nõuetekohaseks kasutamiseks ja korrashoiuks on loodud vajalikud tingimused, sealhulgas on olemas asjakohane teave, mis on seadmega kokku puutuvatele isikutele teatavaks tehtud ja kättesaadav;
- 2) seadme kasutamine peatatakse, kui ilmneb vahetu oht;
- 3) seadme vahetu kasutaja on seadme kasutamiseks kompetentne või ta tegutseb kompetentse isiku juhendamise ja kontrolli all;
- 4) seadme kasutamise ja korrashoiu (käidu) nõudeid täidetakse.

2.3. Võimalikud tehnilised lahendused

Süsteemi arendamisel tekkis mitu ideed, kuna on vajalik tagada seadme töökindlus. Kõige olulisem on, et väljuv biomass saaks ühtlaselt eeltöödeldud. Seadme arendamisel koostati morfoloogiline tabel (vt. Tabel 2.1), võrdlemaks erinevaid variante ning valida välja sobivaim.

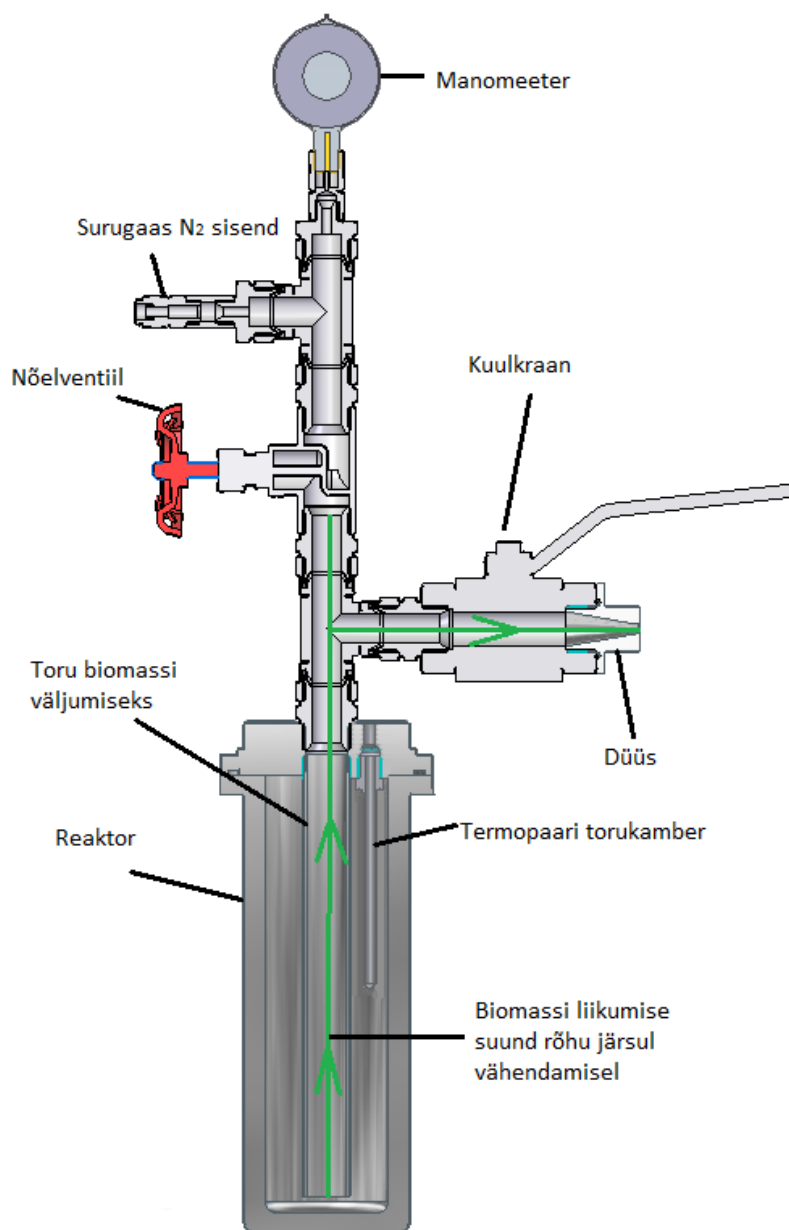
Tabel 2.1. Eeltöötlusseadme ja selle plahvatussüsteemi morfoloogiline tabel

Funktsioon	Variandid		
Rõhu mõõtmine	Vaakummeeter	Manomeeter	Termomanomeeter
Temp. mõõtmine	Termomeeter	Termopaar	Termomanomeeter
Gaasi sisestus	Kõrgsurve kiirliitmiku abil		
Kaitse gaasi sisendile ja rõhu mõõtjale	Nõelventiil	Kuulkraan	Liblikventiil
Rõhu langetamine	2- suunaline kuulkraan	Juhitav liblikventiil	3- suunaline kuulkraan
Biomassi segu väljumine	Kuulkraanist	Läbi düüsi	
Läbivoolavuse tagamine	Toru, mis ulatub reaktori põhja lähedale	Alt väljumisavaga	
Ohutus plahvatuse läbiviimiseks	Väljund suunatud püüdurisse	Väljund on kaetud kaitsva plaadiga	

Rõhu mõõtmiseks sai valitud manomeeter, kuna vaakummeeter ja termomanomeeter on liiga kallid võrreldes manomeetriga. Temperatuuri mõõtmiseks on kõige parem lahendus termopaariga, mis paigaldatakse termopaari torukambrisse, mis ulatub reaktori keskele. Lämmastikgaasi survepaagi väljund ühendatakse eeltöötlusseadme külge kõrgsurve kiirliitmiku abil, et tagada sujuv gaasi sisestus. Rõhu langetamise ajal võib biomass tungida kõrgsurve kiirliitmikusse ja manomeetrisse, tekitades ummistusohu, mis võib detailid ära rikkuda. Vältimaks ummistuse teket, tuleb paigaldada nõelventiil, mis keeratakse kinni enne rõhu järsku langetust. Nõelventiil on vastupidavam temperatuurile ja rõhule võrreldes kuulkraani või liblikventiiliga. Rõhu langetamiseks on kõige otstarbekam kasutada 2-suunalist kuulkraani, mille järsul avamisel tagatakse järsk rõhu vähenemine. Ohutuse mõttes oleks hea kasutada elektriliselt juhitatavat liblikventiili rõhu langetamiseks, kuid antud laboratoorse seadme puhul ei ole see mõttekas, sest see on kallid. Biomassi väljumine peab toimuma läbi düüsi, sest düüs tagab suurema eeltöötuse tootlikkuse, kuna düüsis toimub biomassi järsk kiirenemine ning düüsi suul tekib suurem rõhkude vahe, mis aitab lämmastikgaasil rohkem paisuda. Biomassi läbivoolavust saab tagada toru abil, mis ulatub reaktori põhja lähedale. Parema läbivoolavuse tagamiseks tuleks biomassi ja rõhku väljutada reaktori põhjast vertikaalselt, et reaktori põhja ei jääks biomassi alles pärast rõhu langetamist. Selleks, et plahvatuse läbiviimine ohutu oleks, tuleb biomass suunata püüdurisse, et see ei purskuks laiali.

2.3.1. Plahvatussüsteemi tehniline lahendus 1

Esialgselt sai välja töötatud plahvatussüsteem reaktori põhja lähedale ulatuva toru abil, mis tagab biomassi väljumise. Biomassi väljumine toimub horisontaalses suunas, kui avada kuulkraan (Joonis 2.1). Nõelventiil tuleb enne plahvatuse läbiviimist kinni keerata, et kaitsta surugaasi kiirliitmikut ja manomeetrit biomassiga ummistumise eest.

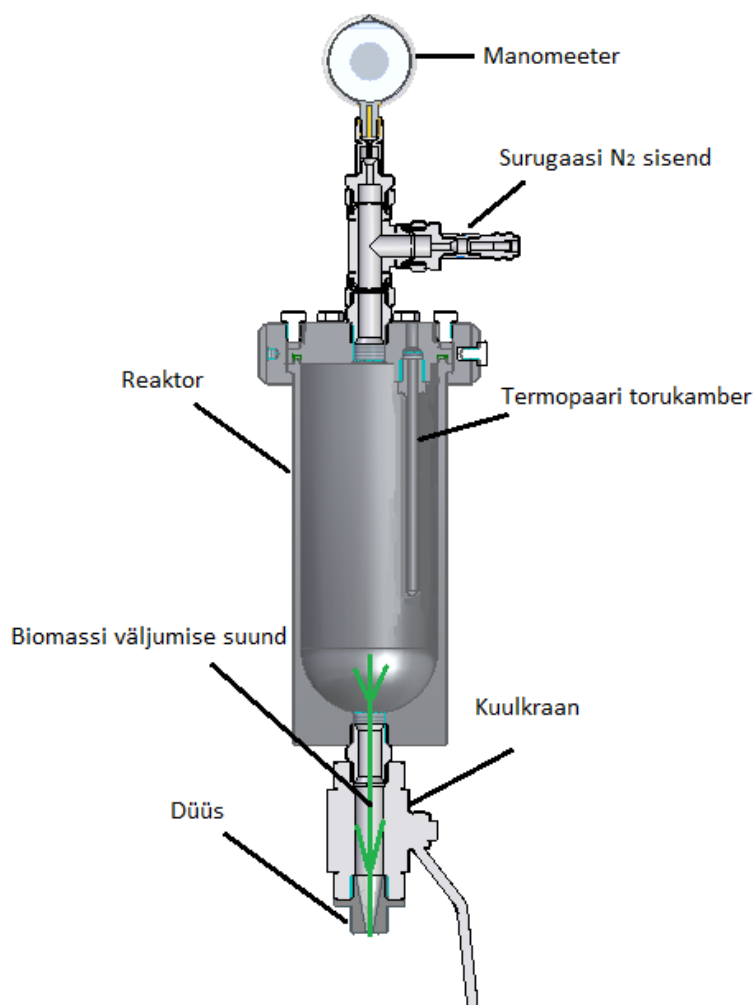


Joonis 2.1. Läbilõige konstruktsioonilahendusest 1.

Antud lahenduse probleemiks on see, toru ei saa panna vastu reaktori põhja. Mis tähendab seda, et reaktori tühjenemisel jääb biomassi ja vee segu tase plahvatuse lõppfaasis madalamale, kui toru suu. Selle tõttu pääseb N_2 gaas välja biomassi kaasa haaramata ehk kogu biomassi segu ei välju reaktorist.

2.3.2. Plahvatussüsteemi tehniline lahendus 2

Kuna konstruktsioonilahendusel 1 (vt. Joonis 2.1.) esines puudusi biomassi läbivoolavusega, siis arendati alt väljumisavaga lahendus. Biomassi väljumine toimub vertikaalses suunas, kui avada kuulkraan (vt. Joonis 2.2). Rõhku mõõdetakse manomeetriga ning temperatuuri mõõtmiseks on paigaldatud reaktoris termopaari jaoks torukamber. Düüsi ots peab olema suunatud püüdurisse, mis kaitseks seadme kasutajat võimalike vigastuste eest, mis võib järsul rõhu vähendamise hetkel tekkida.



Joonis 2.2. Läbilõige konstruktsioonilahendusest 2.

Antud lahendus (joonisel 2.2) tagab parema biomassi väljumise kui konstruktsioonilahendusel 1, kuna väljumine toimub reaktori põhjast, seega gaas surub kogu biomassi segu reaktorist välja. Antud süsteemi puuduseks on see, et reaktori hoidmiseks on vaja stendi, et plahvatus saaks toimuda vertikaalses suunas.

2.4. Düüs

Käesoleva peatüki raames defineeritakse düüsi geomeetriat. Düüsi eesmärgiks on eeltöötuse efekti parendamine ning seadme läbivooluliseks muutmine.

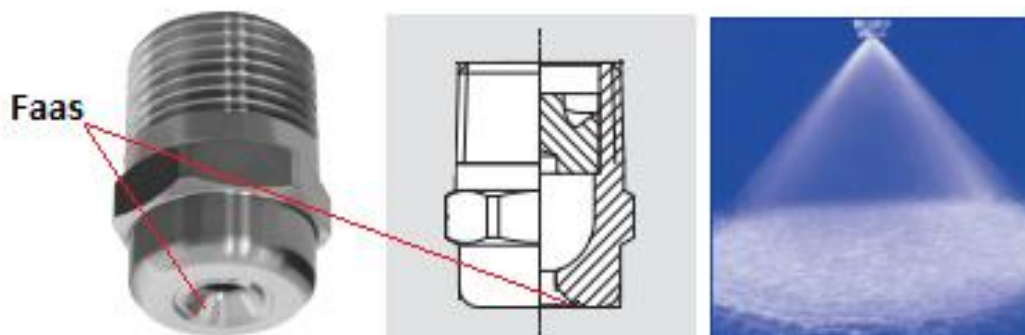
Düüs on toru, mille eesmärgiks on suurendada väljuva voo kiirust ning reguleerida selle suunda ja kuju. Düüs on sisuliselt torukamber, mis hakkab ühelt poolt kitsenema. Düüse kasutatakse turbiinides, reaktiiv- ja rakettmootorites, karburaatorites, jugapumpades jpt [35].

Düüsi mõju lignotselluloossele biomassile avaldub selles, et rõhuvabastuse hetkel toimub düüsis biomassi kiirendus ja seeläbi ka rõhu suurenemine kuni düüsi suuni. Biomassi järsk vabanemine kõrge rõhu keskkonnast läbi düüsi aitab lämmastikgaasil veelgi enam paisuda, avades tselluloosse biomassi rakustruktuuri, suurendades ensümaatilise hüdrolyüüsi jaoks juurdepääsetavat eripindala.

2.4.1. Düüsi geomeetria analüüs

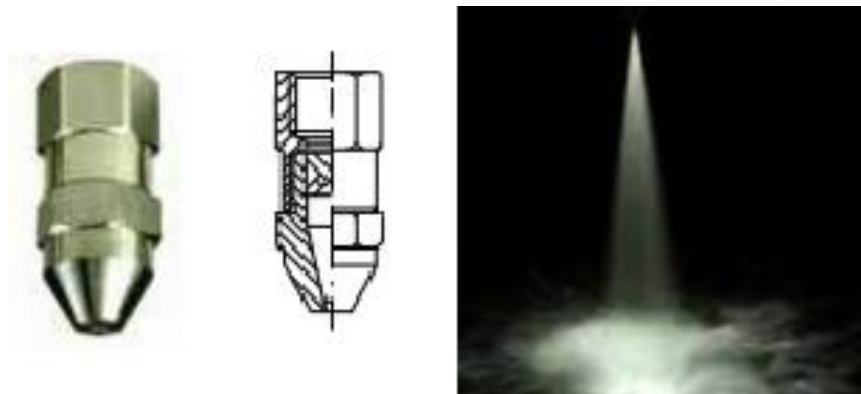
Düüsi geomeetria valikul tuleb arvestada nõudega, pihustatav juga ei tohiks olla kontsentreeritud ühte punkti, sest väljuv biomass oleks suure hõõrdumise mõjuga pihustatavale alale. Selleks, et seda vältida, peab pihustatav juga väljuma kooniliselt, et tekitada väiksemat võimalikku kahju pihustatavale alale.

Joa nurk sõltub rõhust, düüsi suu kujust ja suurusest ning pihustamiskõrgusest [36]. Düüsi tootjate katalooge uurides selgub, et joa nurk sõltub märgatavalt düüsi suu faasist [37,38]. Laia juga tekitab faas düüsi huulel, mis on välja toodud joonisel 2.3. [37].



Joonis 2.3. Düüsi faas ja laiema kooniline juga [37].

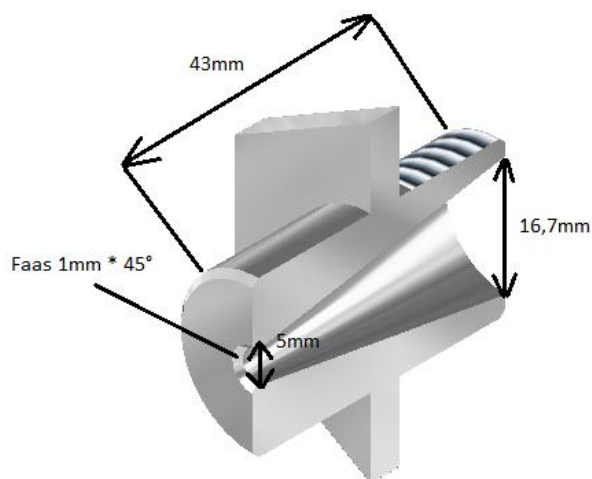
Kui düüs on seest kitsenevalt koonjas ning düüsi suul puudub faas, tekib kitsas kontsentreeritud juga, joonisel 2.4 on näide sellest [38].



Joonis 2.4. Faasita düüs ja kitsas kooniline juga [38].

2.4.2. Valitud düüsi geomeetria ja materjal

Biomassi väljutamiseks koostatud väljund koosneb 3/4' toruadapterist ja kuulkraanist, mille sisediameetriks on 16,7mm ning kuulkraani otsas on düüs. Selleks, et rõhulang ei tekiks enne düüsi suud, ei tohi olla düüsi laiem osa talle eelnevatest komponentidest suurema läbimõõduga. Valime düüsi laiema osa diameetriks 16,7mm, düüs keeratakse kuulkraani külge. Düüs on seest kooniline ning sisediameeter kahaneb kuni düüsi suuni. Biomassi osakeste suurus varieerub 1-4mm, seega düüsi suu diameetriks valiti 5mm. Faas valiti 1mm * 45°. Joonisel 2.5 on välja toodud defineeritud düüsi põhilised mõõtmed. Düüsi pihustamiskõrgus tuleks välja uurida katsetamise käigus.



Joonis 2.5. Ristlabilõige defineeritud düüsist.

Kuna biomass on kergelt happeline (pH 5,5-6,5) [39], peab materjal olema samuti kõrgema keemilise vastupidavusega. Düüsi materjaliks valiti AISI 316. AISI 316 materjali kasutatakse korrosioonikindlate anumate, torude, seadmete, jms valmistamiseks. Samuti kutsutakse seda „marine grade steel“ tema korrosioonikindluse tõttu [40].

2.4.3. Arvutused biomassi väljumisele

Aluseks on võetud konstruktsioonilahendus 2 ning eelnevalt defineeritud düüs.

Vooluhulga arvutamiseks on kõigepealt vaja arvutada düüsi suu pindala. Düüsi suu raadius on $r = 0,0025m$:

$$A = \pi * r^2 = 3,14 * 0,0025^2 = 0,00019635m^2, \quad (2.1)$$

kus A on düüsi suu ristlõike sisepindala m^2 ;

r – düüsi suu raadius m .

Samuti tuleb arvutada düüsi laiema osa diameetri suhte düüsi suu diameetriga [41]:

$$\beta = \frac{D_2}{D_1} = \frac{0,005}{0,0167} = 0,299, \quad (2.2)$$

kus β on düüsi suu ja kõige laiema osa sisediameetrite suhtekoefitsient;

D_1 – düüsi kõige laiema osa sisediameeter m ;

D_2 – düüsi suu sisediameeter m .

Nüüd tuleb arvutada rõhkude vahe. Teame, et manomeetri näit normaalrõhul (100 000Pa) algab 0-st. Reaktor survestatakse siserõhuni 3 100 000Pa, ning biomassi kuumutamise käigus võib siserõhk reaktoris küündida kuni 7 100 000Pa [41]:

$$\Delta P = P_1 - P_2 = 7\,100\,000 - 100\,000 = 7\,000\,000Pa, \quad (2.3)$$

kus ΔP on rõhkude erinevus Pa ;

P_1 – siserõhk Pa ;

P_2 – manomeetri normaalnäit Pa .

Nüüd on võimalik arvutada vooluhulk Q düüsist [41]:

$$Q = C_d A \sqrt{\frac{2\Delta P}{\rho(1-\beta^4)}} = 0,995 * 0,00019635 * \sqrt{\frac{2*7000000}{1024(1-0,299^4)}} = 0,00229m^3/s, \quad (2.4)$$

kus C_d on mahalaadimise konstant [41];

ρ – biomassi ja vee segu tihedus kg/m^3 [42];

Q – vooluhulk düüsis m^3/s .

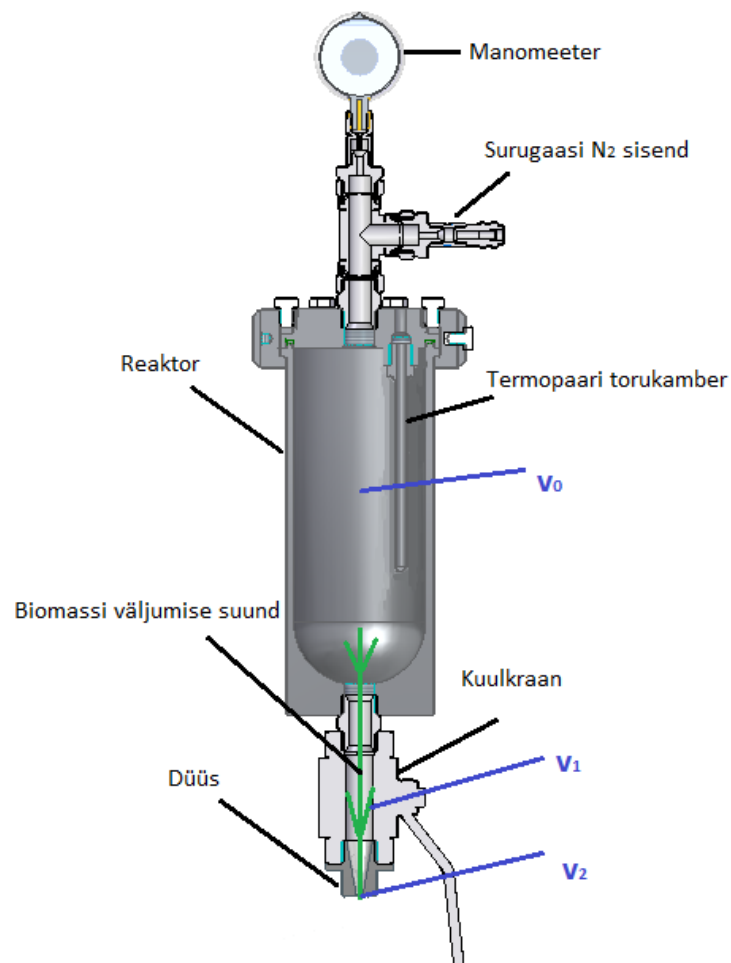
Teades vooluhulka Q , ning reaktori kasulikku mahtu $V = 0,0016m^3$, saame välja arvutada aja, mille jooksul biomass väljub reaktorist:

$$t = \frac{V}{Q} = \frac{0,0016}{0,00229} = 0,638s, \quad (2.5)$$

kus t on biomassi väljumise aeg reaktorist s ;

V – reaktori kasulik maht m^3 .

Biomassi väljumisel reaktorist suureneb voolukiirus kahel korral: esiteks toruliitmikes ning seejärel düüsis (vt. Joonis 2.6.).



Joonis 2.6. Biomassi segu väljumisel tekkivad voolukiiruse kiirenemise punktid (v_0, v_1, v_2).

Voolukiirus on vooluhulga ja pindala jagatis. Vooluhulk Q on arvutatud valemiga (1.4) ning pindala A_0 arvutatud valemiga (1.1). Teades, et reaktori siseraadius on $0,036m$ saame arvutada voolukiiruse v_0 :

$$v_0 = \frac{Q}{A_0} = \frac{0,00229}{0,004071} = 0,563m/s, \quad (2.6)$$

kus v_0 on voolukiirus reaktoris m/s ;
 A_0 – reaktori ristlõike sisepindala m^2 .

Teame, et 3/4' toruliitmike siseraadius on 0,00835m, seega saame leida pindala A_1 valemiga (1.1) ning arvutada voolukiiruse v_1 :

$$v_1 = \frac{Q}{A_1} = \frac{0,00229}{0,000219} = 10,473 m/s, \quad (2.7)$$

kus v_1 on voolukiirus toruliitmikes m/s ;
 A_1 – toruliitmike ristlõike sisepindala m^2 .

Voolukiirus düüsidest v_2 on:

$$v_2 = \frac{Q}{A} = \frac{0,00229}{0,000019635} = 116,81 m/s, \quad (2.8)$$

kus v_2 on voolukiirus düüsidest väljudes m/s .

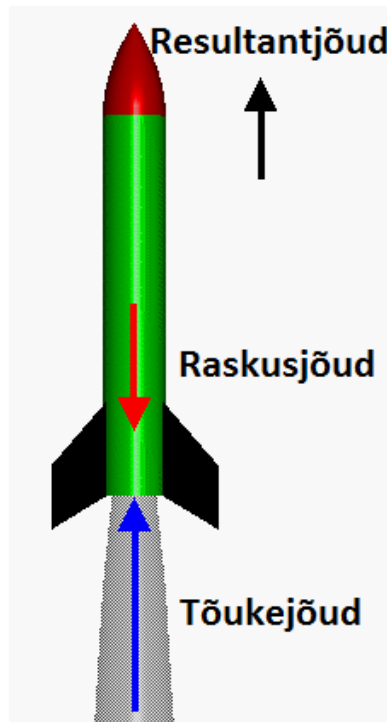
Kuna antud arvutused on tehtud rõhule 7 000 000Pa (7MPa), kuid minimaalne rõhk on 3 000 000Pa (3MPa), siis vahepealsed arvutustulemused on kantud tabelisse 2.2.

Tabel 2.2. Tabel arvutustest erineval reaktori sisendrõhul

ΔP	3 MPa	4 MPa	5 MPa	6 MPa	7 MPa
$Q, m^3/s$	0,00150	0,00173	0,00194	0,00212	0,00229
t, s	1,066	0,923	0,825	0,753	0,638
$v_0, m/s$	0,369	0,426	0,476	0,522	0,563
$v_1, m/s$	6,856	7,917	8,851	9,696	10,473
$v_2, m/s$	76,47	88,3	98,722	108,145	116,81

2.4.4. Tõstejõud

Järsul rõhu vabastusel tekib vastassuunaline tõukejõud, mis mõjub reaktorile, kuna rõhu vabastamine toimub vertikaalselt alla suunas. Kui tõukejõud on suurem reaktori raskusjõust, siis tekkiv resultantjõud e. kogu kehale mõjuv jõud paneb reaktori „õhku tõusma“. Sarnased jõud mõjuvad ka raketi õhku tõusmisel (vt. Joonis 2.7) [43].



Joonis 2.7. Rõhu vabastamisel mõjuvad jõud [43].

Ülestõukejõu arvutamiseks tuleb kõigepealt arvutada massivoolu hulga reaktoris Q_r [44]:

$$Q_r = \rho * v_0 * A_0 = 1024 * 0,563 * 0,004071 = 2,345 \text{ kg/s}, \quad (2.9)$$

kus Q_r on massivoolu kiirus reaktoris kg/s .

Massivoolu hulk düüsis on $Q_d = 2,349 \text{ kg/s}$, mille arvutamisel kasutati (2.9) valemit. Nüüd saab arvutada ülestõukejõu $F_{\ddot{u}}$ [44]:

$$\begin{aligned} F_{\ddot{u}} &= Q_d * v_2 - Q_r * v_0 + \Delta P * A \\ &= 2,349 * 116,81 - 2,345 * 0,563 + 7\,000\,000 * 0,000019635 = 404 \text{ N}, \end{aligned} \quad (2.10)$$

kus $F_{\ddot{u}}$ on eeltöötlusseadmestikule mõjuv ülestõukejõud N .

Q_d – massivoolu kiirus düüsis kg/s .

Eeltöötlusseadme raskusjõud mõjub ülestõukejõule vastassuunas. Seega tuleb arvutada eeltöötlusseadmestiku poolt mõjuvat raskusjõudu F_g :

$$F_g = m_r * g = 20 * 9,8 = 196 \text{ N}, \quad (2.11)$$

kus F_g on eeltöötlusseadmestiku raskusjõud N ;

m_r – eeltöötlusseadmestiku mass kg ;

g – raskuskiirendus m/s .

Viimaks on arvutatav resultantjõud F_r , mis mõjutab seadet suunaga üles:

$$F_r = F_{\ddot{u}} - F_g = 404 - 196 = 208N, \quad (2.12)$$

kus F_r on eeltöötlusseadmestikule mõjuv resultantjõud N .

Tabelis 2.3 tuuakse välja eelnevalt arvutatud resultantjõud F_r ja ülestõukejõud $F_{\ddot{u}}$ diferentsiaalrõhkudel 3MPa – 7MPa.

Tabel 2.3. Ülestõuke- ja resultantjõud erinevate diferentsiaalrõhkude korral.

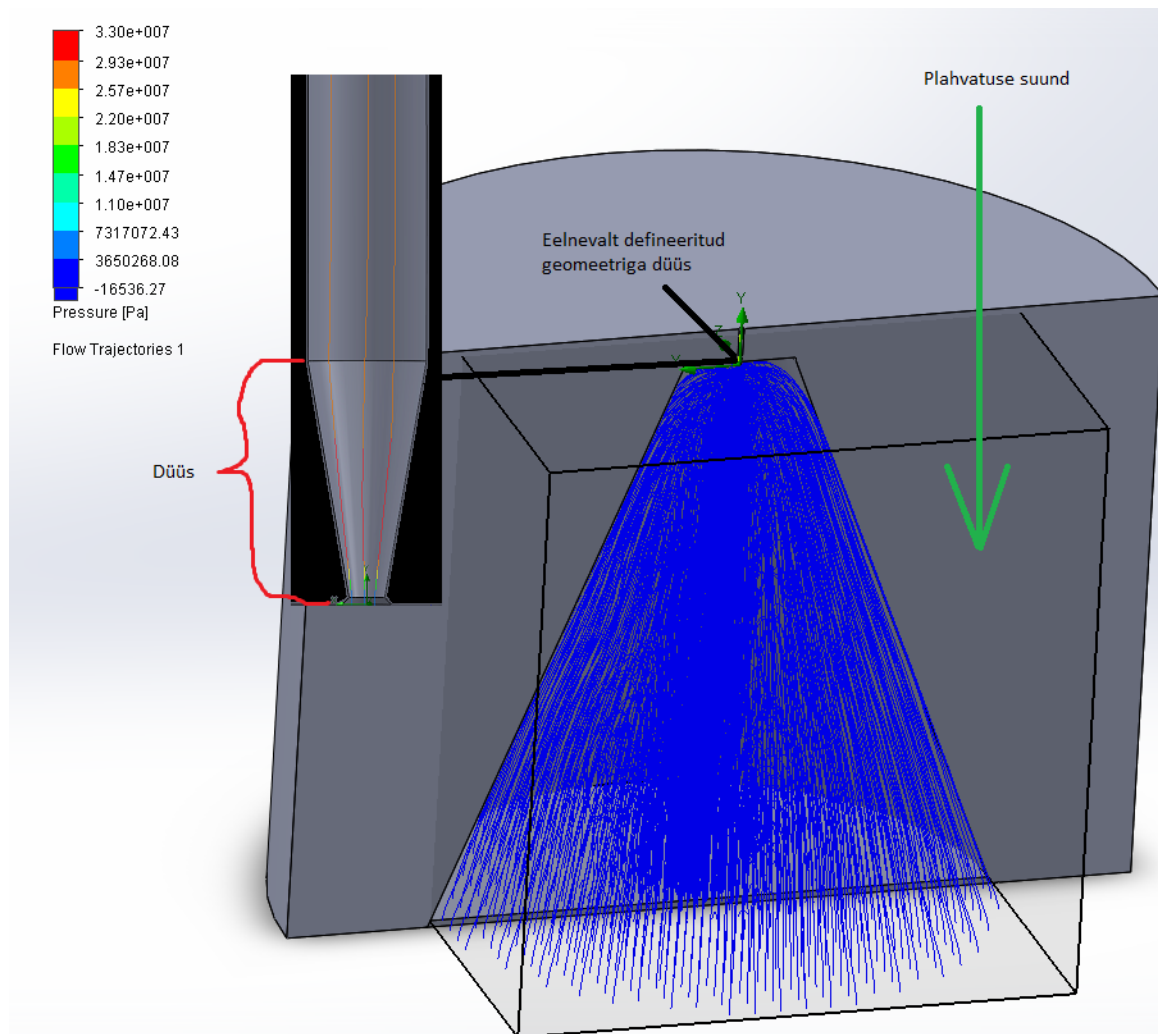
ΔP	3MPa	4MPa	5MPa	6MPa	7MPa
$F_{\ddot{u}}, N$	173	231	289	346	404
F_r, N	-35 (0)	23	81	136	208

Tabelist 2.3 selgub, et diferentsiaalrõhkudel 4MPa – 7MPa mõjuvad resultantjõud F_r on positiivsete väärtustega, mis tähendab, et eeltöötlusseadmestik „tõuseb õhku“ plahvatuse läbiviimise hetkel.

2.4.5. Düüsi simulatsioon

Solid Works – Flow Simulation keskkonnas analüüsiti düüsi. Teades vooluhulka 7MPa juures (tabel 2.2) ning biomassi ja vee segu tihedust, viidi läbi uuring biomassi segu väljumisele düüsist. Simulatsiooni läbiviimiseks tuli joonestada düüsile vedeliku väljumiseks keskkond (joonis 2.8), joonestatud keskkond baseerub normaaltingimustel (25C° ja 1bar).

Simulatsioonist selgub, et biomassi ja vee segu kiireneb kuni düüsi suuni, samuti tõuseb ka rõhk. Rõhk düüsi suul vahetult enne biomassi ja vee segu väljumist on 33MPa. Rõhu suurenemine düüsi suuni ja vabanedes normaalkeskkonna tingimustesse tagab biomassi efektiivse lõhkamise, mis suurendab eeltöötluse tootlikkust. Samuti selgub, et väljuv juga on koonilise kujuga ning joa keskel on osa joast kitsamalt kooniline. See tähendab, et düüsist väljuv biomass ei ole ühte punkti kontsentreeritud, millega on tagatud vähendatud biomassi ja vee segu mõju hõõrdumisele pihustataval alal.



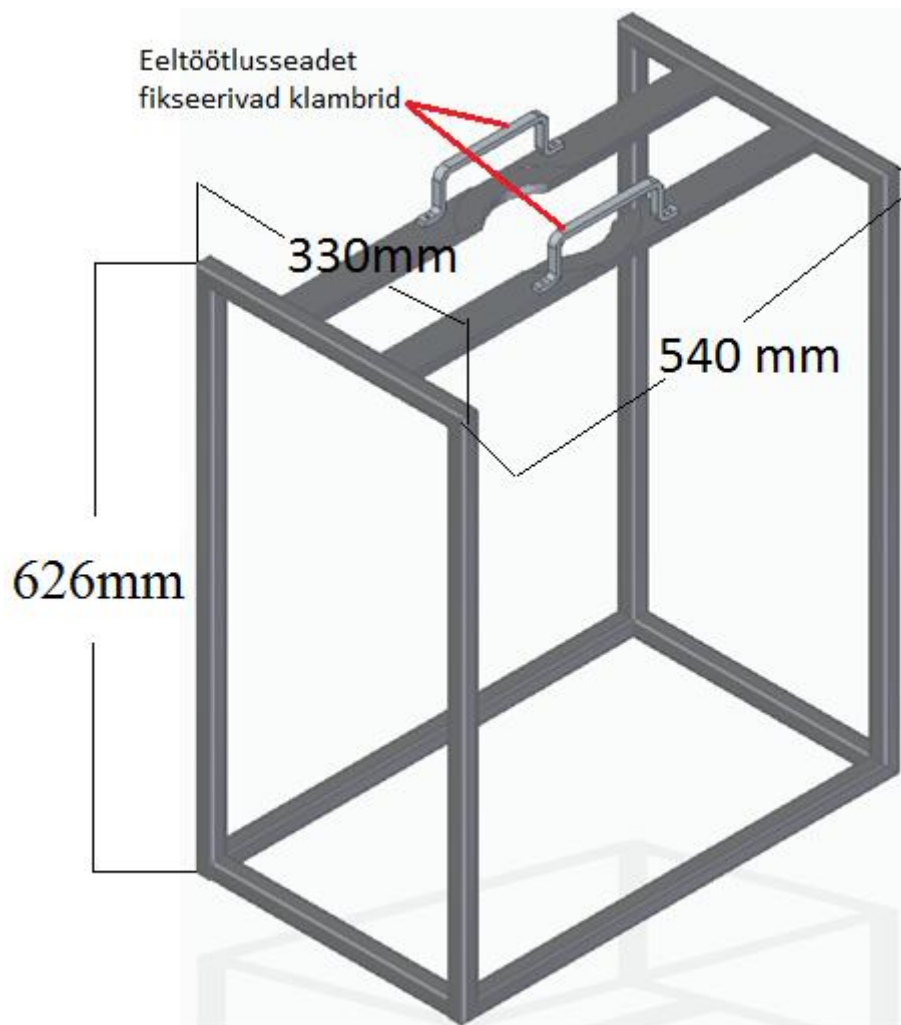
Joonis 2.8. Simulatsioon biomassi ja vee segu väljumisele düüsidest.

2.5. Eeltötlusseadme kandekonstruktsioon

Biomassi väljumine reaktorist toimub vertikaalselt alla suunas. Mis tähendab, et eeltötlusseadmetikule tuleb konstrueerida kandekonstruktsioon, mis hoiaks seadet stabiilselt paigal. Samuti tuleb arvestada, et plahvatuse hetkel mõjub resultantjõud suunaga üles, mille tõttu tuleb eeltötlusseadmetik kindlalt fikseerida klambrite abil konstruktsiooni külge, mis tagaksid stabiilsuse plahvatuse hetkel.

Projekteeriti konstruktsioon, mis aitab hoida eeltötlusseadmetikku stabiilsena paigal. Seadmetik asetatakse kahele horisontaalsele talale, mis on keevitatud vertikaalsete tugitalade külge. Talade keskele on freesitud süvend, mis takistab seadmel liikumast horisontaalses suunas. Eeltötlusseadmetiku raskusjõud on väiksem, kui biomassi väljumisel tekkinud ülestõukejõud, seega on reaktori toestamiseks projekteeritud klambrid, mis kinnituvad hoidva

tala külge, fikseerides reaktorit, et resultantjõud seda õhku ei tõstaks. Kandekonstruksioon reaktorile on illustreeritud joonisel 2.9.



Joonis 2.9. Eeltötlusseadme kandekonstruksiooni isomeetriline vaade.

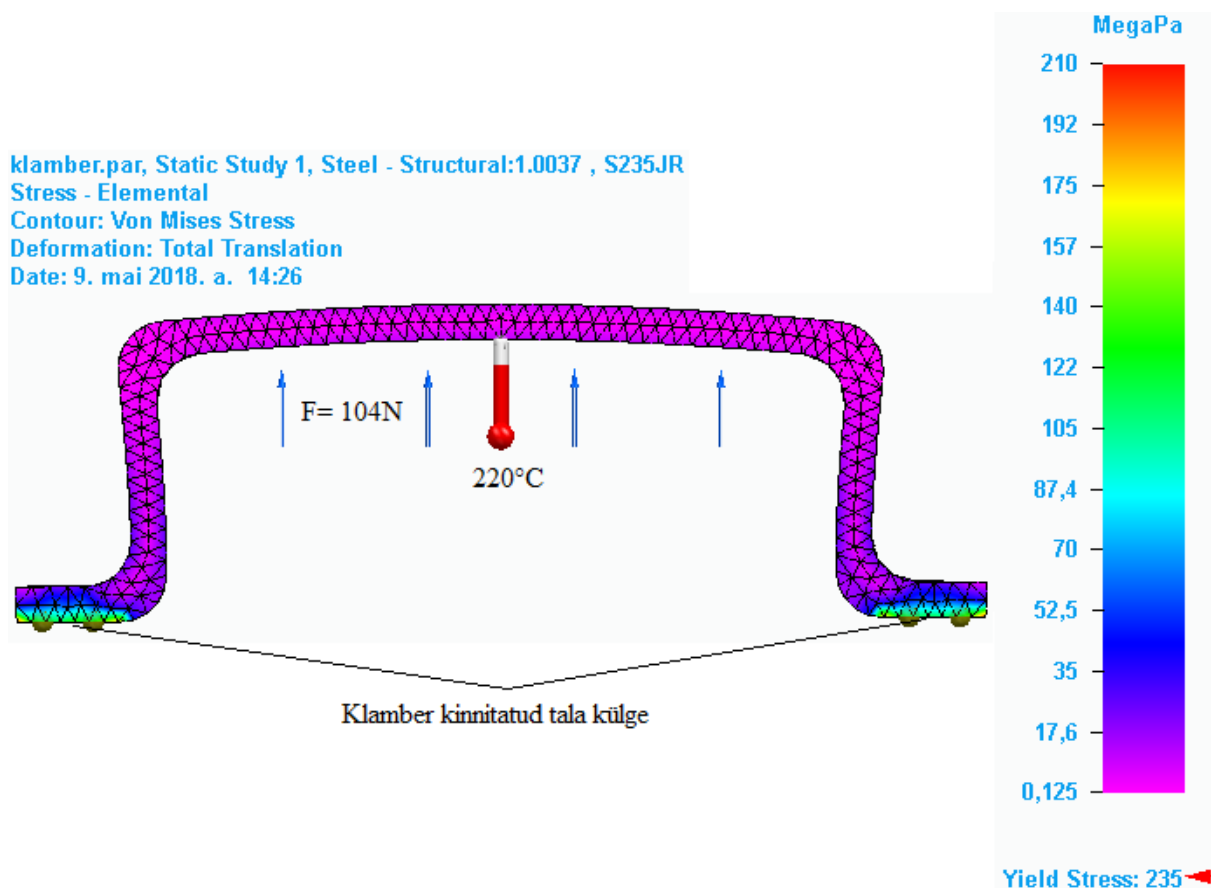
2.5.1. Kandekonstruksiooni tugevuskontroll

Solid Edge simulatsioonikeskkonnas teostati uuring kandekonstruksiooni kriitilisemates punktides. Uuring on vajalik paindepinge leidmiseks, sest konstruktsioonile mõjuvad jõud ja temperatuur, mis tuleneb eeltötlusseadme kasutamisest. Paindepinge leidmisel saab kontrollida konstruktsiooni vastupidavust eeltötlusseadme kasutamisele.

Konstruktsiooni ja kinnitusklaambrite materjaliks valiti S235 JR. Detailidele rakendati maksimaalsed mõjuvad jõud ja temperatuurid, mis tulenevad eeltötlusseadme kasutamisest.

Kinnitusklaambrile rakendati resultantjõud, mis mõjub klaambritele rõhuvabastuse hetkel. Kuna klaambreid, mis fikseerivad eeltötlusseadet, on kaks tükki, siis ühele klaambrile mõjuv

resultantjõud 7MPa juures on $208\text{N} / 2 = 104\text{N}$. Reaktoris olevat biomassi segu kuumutatakse kuni 220°C , seega reaktoriga kokkupuutes olevad detailid soojenevad samuti üles. Kuna detailid ei tohi kõrge temperatuuri juures deformeeruda, rakendati klambrile samuti 220°C (Joonis 2.10).

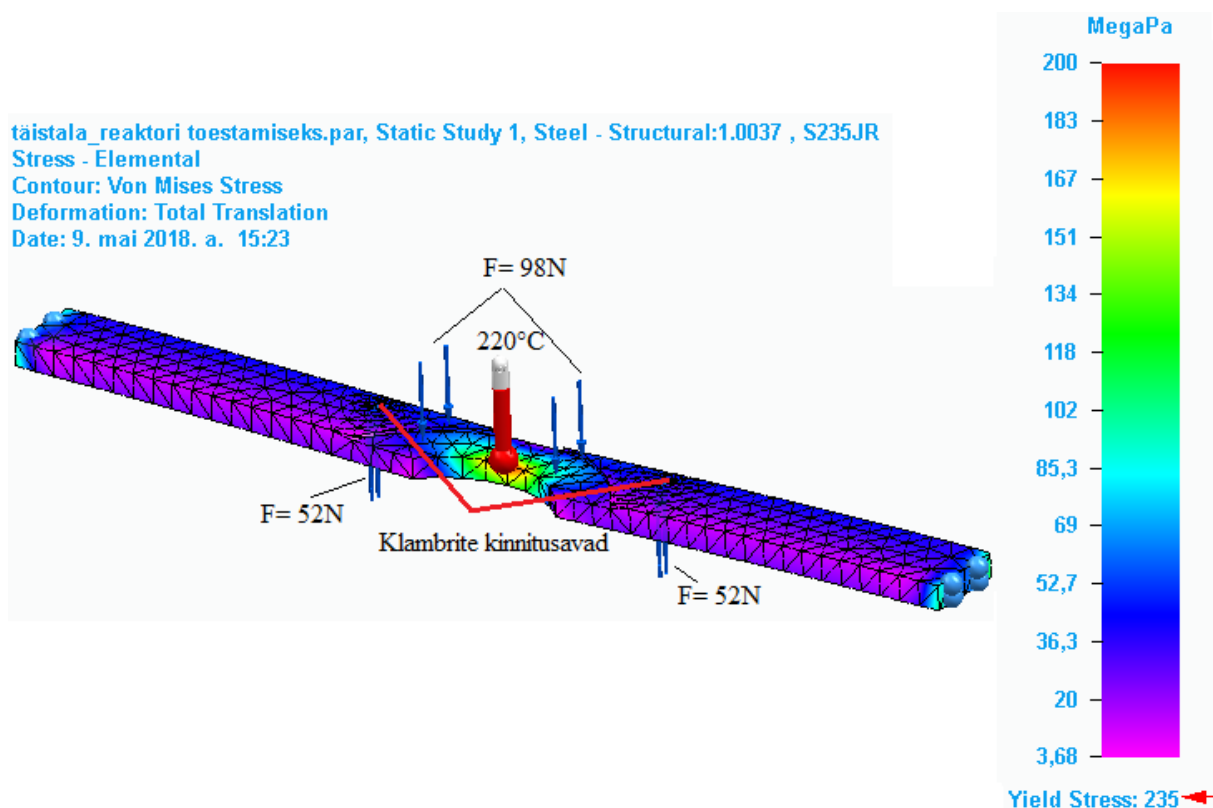


Joonis 2.10. Paindepinge kinnitusklambrile.

Joonisel 2.10 on Solid Edge simulatsioonikeskkonna abil välja toodud klambrile mõjuvad pinged ning selgub, et klamber peab eeltötlusseadme rõhuvabastusel tekkivale resultantjõule vastu. Samuti ei ole klamber koormatud pikaajaliselt, vaid klambrile rakendub koormus lühiajaliselt, kui toimub järsk rõhuvabastus, mis 7MPa juures kestab 0,638 sekundit. Suurim pinge tekib klambri kinnituskohtades, ning suurim pinge ulatub 210MPa-ni, mis ei ületa lubatud piiripinget (235MPa).

Järgevalt on teostatud paindepinge simulatsioon reaktorit hoidvale talale. Talale mõjub konstantselt reaktori gravitatsioonijõud (suunaga alla) ning rõhuvabastushetkel mõjub talale klambrite kinnituskohtades resultantjõud (suunaga üles). Reaktor toetub kahele talale, seega mõjuv gravitatsioonijõud ühele talale on $196\text{N} / 2 = 98\text{N}$. Rõhuvabastuse ajal ühele talale mõjuv resultantjõud on jaotatud ära klambri kinnituskohtade vahel, seega 7MPa

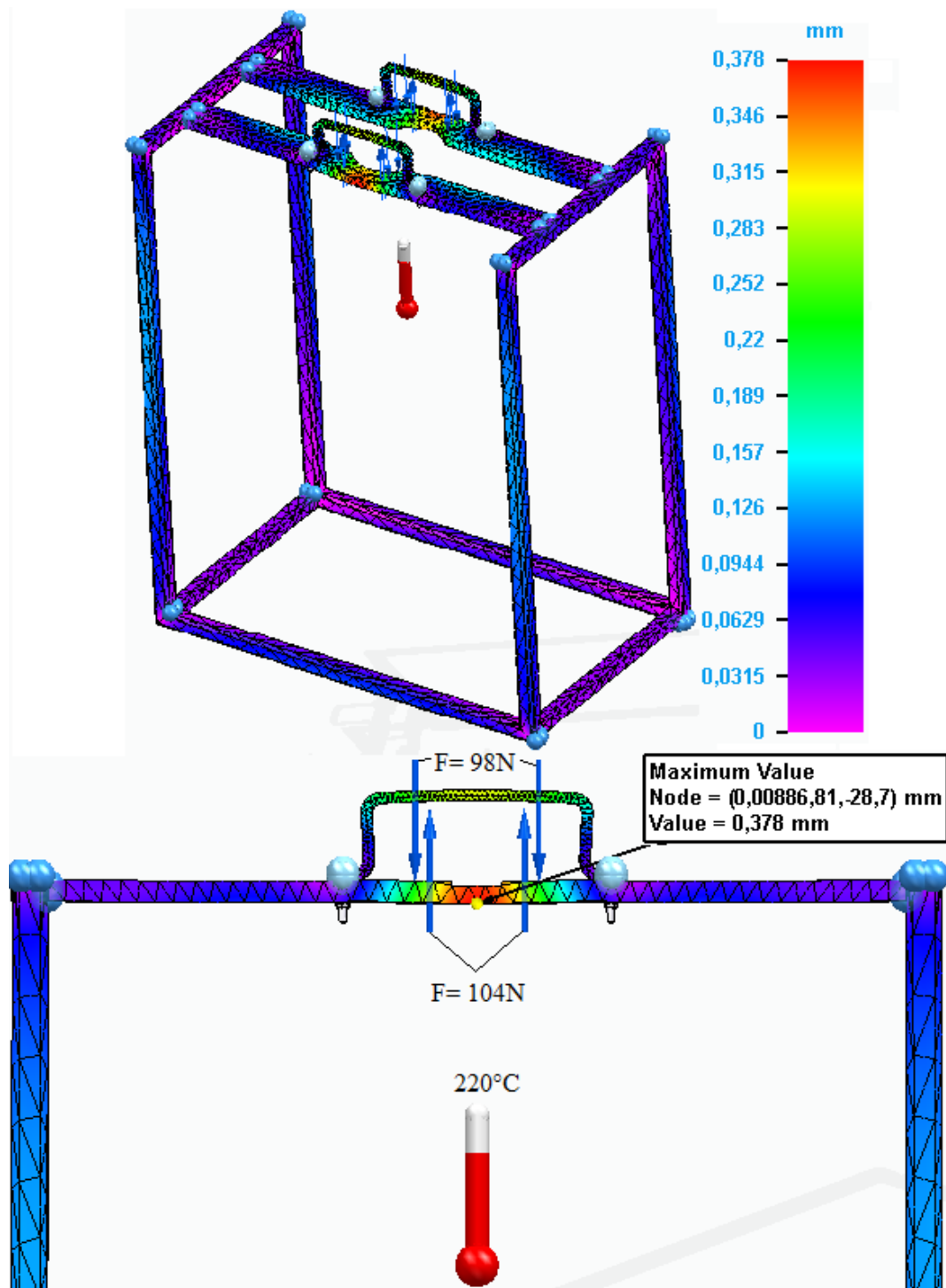
rõhulangetuse ajal ühele talale ühe klambri kinnituspunkti juures mõjuv jõud on $104\text{N} / 2 = 52\text{N}$ (Joonis 2.11). Detail on keevitatud ottest kandekonstruktsiooni külge ning temperatuuriks rakendati 220°C .



Joonis 2.11. Paindepinge reaktorit hoidvale talale.

Joonisel 2.11 on välja toodud talale mõjuvad pinged, samuti selgub, et tala peab eeltöötlusseadme hoidmisele ning rõhuvabastusest tekkivale resultantjõule vastu. Suurimad pinged tekivad tala keskel (200MPa), millele on eeltöötlusseade toestatud ning see ei ületa lubatavat piiripinget.

Solid Edge simulatsioonikeskkonna abil on samuti võimalik välja tuua ka kandekonstruktsioonile mõjuvat läbipainet (Joonis 2.12), selleks, et uurida, kas paindepingest tekib detailidele jääv deformatsioon.



Joonis 2.12. Läbipaine kogu kandekonstruktsioonile.

Joonisel 2.12 on välja toodud kandekonstruktsiooni läbipaine millimeetrites. Kõige kriitilisemas punktis on läbipaine 0,378mm, see tähendab, et eeltöötlusseadet hoidvad talad painduvad kuni 0,378mm. Järgnevalt kontrollitakse, kas saadud paine deformeerib tala jäädavalt.

Järgnevalt kontrollitakse, kas saadud suurim läbipaine f ületab lubatud läbipainet $[f]$ [45]:

$$f \leq [f], \quad (2.13)$$

kus f on suurim läbipaine mm ;
 $[f]$ – lubatud läbipaine mm .

Lubatud läbipaine valitakse enamasti piires $(f/200 \dots f/1000) \cdot l$. l on konsooli pikkus või lihttala tugede vaheline kaugus [39]. Järgnevalt arvutatakse lubatud läbipaine, teame, et suurim läbipaine on 0,378mm ning tala pikkus 500mm:

$$[f] = \frac{f}{200} \cdot l = \frac{0,378}{200} \cdot 500 = 0,945mm, \quad (2.14)$$

kus l on tala pikkus mm ;

Nüüd on võimalik läbi viia tala jäikuse kontroll kasutades jäikustingimuse seost (2.13):

$$f \leq [f] = 0,378mm \leq 0,945mm, \quad (2.15)$$

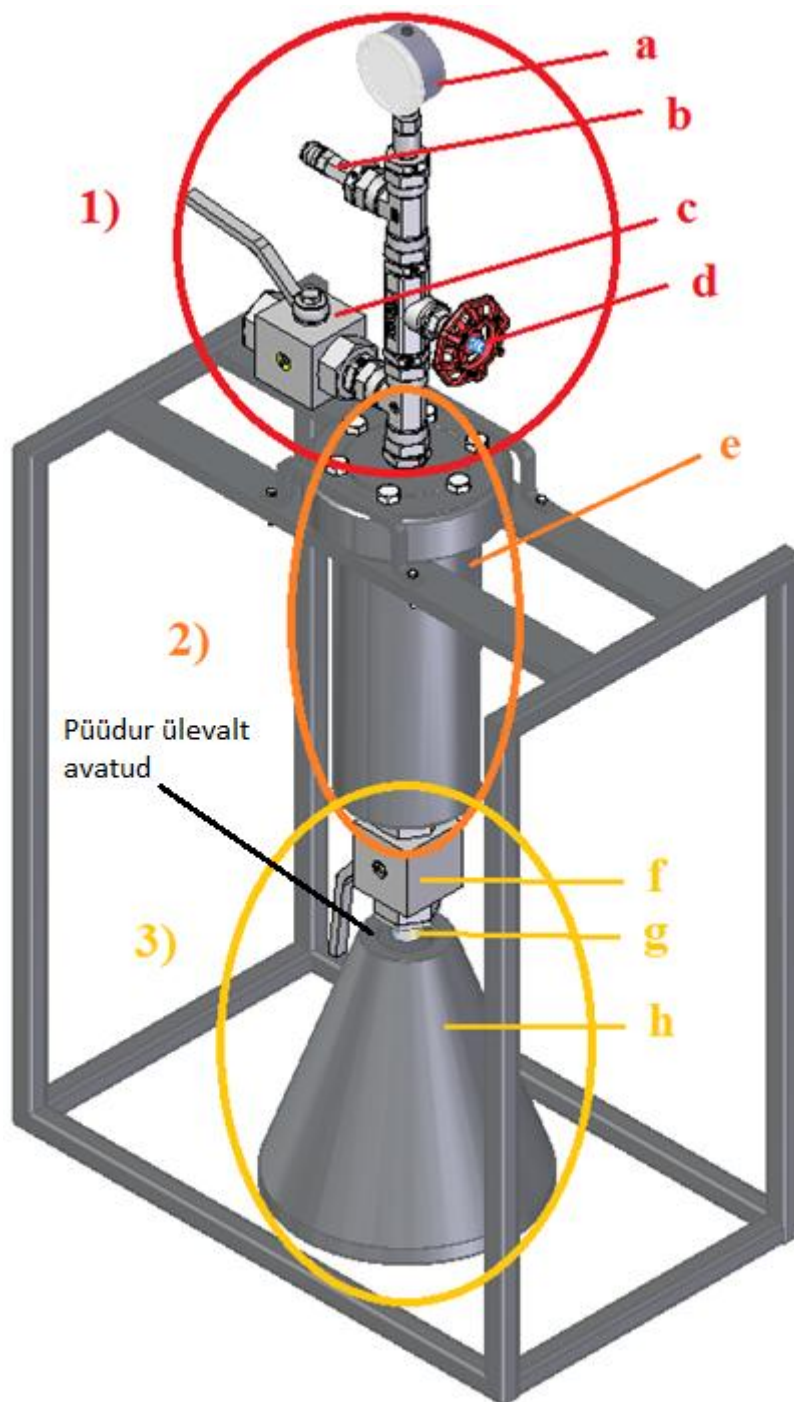
Selgub, et tala peab jäikusele vastu, samuti on võimalik välja arvutada ka varutegur tala jäikusele:

$$k = \frac{[f]}{f} = \frac{0,945}{0,378} = 2,5, \quad (2.16)$$

Simulatsioonitulemustest selgub, et kandekonstruktsioon tagab eeltöötlusseadme ohutu kasutamise maksimaalsetel ettenähtud tingimustel.

2.6. Eeltöötlusseadmele välja pakutud tehniline lahendus

Konstrueeritud seadme tehniline lahendus ja selle olulisemad detailid on esitatud joonisel 2.13.



Joonis 2.13. Eeltöötlusseadme tehniline lahendus. 1) Sisend: (a) manomeeter; (b) kiirliitmik; (c) kuulkraan biomassi sisendiks; (d) nõelventiil. 2) Biomassi töötlemine: (e) reaktor. 3) Väljund: (f) kuulkraan; (g) düüs; (h) püüdur.

Järgnevalt kirjeldatakse joonisel 2.13 oleva eeltöötlusseadme tööpõhimõtet:

1. Biomassi (100g) ja vee (750ml) segu suunatakse kuulkraani (c) kaudu reaktoris (e).
2. Suletakse kuulkraan (c) ning avatakse nõelventiil (d).
3. Ühendatakse lämmastikuga täidetud survepaak (pole joonisel välja toodud) kiirliitmikusse (b) ning täidetakse reaktor (e) surugaasiga (N_2) valitud siserõhuni (kuni 3MPa), rõhku saab jälgida manomeetri (a) abil.
4. Kuumutatakse valitud temperatuunini (kuni $220^{\circ}C$) kuumutuselemendiga (pole joonisel näidatud), mis käib reaktori (e) ümber.
5. Kui on saavutatud vajalik rõhk ja temperatuur reaktoris (e), siis eemaldatakse kuumutuselement ning lastakse reaktoril loomulikult jahtuda (nt: $85^{\circ}C$).
6. Keeratakse kinni nõelventiil (d) ja surugaasi paak.
7. Avatakse järsult kuulkraan (f). Biomass väljub düüsist (g) püüdurisse (h).

Lisades on välja toodud tehnilised joonised eeltöötlusseadme detailidest ning kandekonstruktsioonist.

KOKKUVÕTE

Magistritöö eesmärgiks oli välja töötada ja konstrueerida lämmastikplahvatusel põhinevale laboratoorsele eeltöötlusseadmele plahvatussüsteem, et parendada lignotselluloose biomassi eeltöötamise efektiivsust ning tagada biomassi väljumine seadmest. Töös on kirjanduse ülevaates kirjeldatud biokütuseid, biomassi (sh. lignotsellulooset), selle eeltöötlusmeetodeid ning nende mõju lignotselluloosele biomassile. Töö praktilises osas määrati seadmele toimivusnõuded ning töötati antud nõuete põhjal välja seadmele plahvatussüsteem ja tugikonstruktsioon seadme ohutuks kasutamiseks.

Töö käigus defineeriti eeltöötlusseadmele düüs, mis tagab efektiivsema tselluloose biomassi rakustruktuuri lõhkumise, suurendades ensüümide jaoks juurdepääsetavat eripindala ning seeläbi tõstes hüdrolyüsi protsessi efektiivsust.

Efektiivsemaks eeltöötamise läbiviimiseks on otstarbekas biomassi segu väljutada reaktorist vertikaalselt alla, selleks, et kogu biomass väljuks reaktorist. Sellega kaasnes vajadus välja töötada kandekonstruktsioon, mis hoiaks seadet selliselt, et biomassi saaks suunata püüdurisse. Arvutustest selgus, et rõhu vabastamisel mõjuvad jõud tõstavad reaktori õhku, seega ei piisa „lihtsast“ kandekonstruktsioonist, vaid seade tuleb kindlalt fikseerida konstruktsiooni külge, et oleks võimalik seadmestikku ohutult kasutada. Solid Edge simulatsioonikeskkonnas analüüsiti konstrueeritud kandekonstruktsiooni vastupidavust eeltöötlusseadme kasutamisest mõjuvatele jõududele (sh. temperatuuri mõju).

Edasises töös tuleks eeltöötlusseadmele arendada sujuv biomassi sisestus, et muuta seade läbivooluliseks. Antud magistritöö raames keskenduti seadme plahvatussüsteemile ehk väljundile, mis on otseselt seotud biomassi segu väljumisega plahvatusliku rõhu languse meetodil. Tegemist on laboratoorse seadme edasiarendusega ning vajab täiendavaid uuringuid ning arendusi, et muuta seade suuremahulise tootmise kõlblikuks.

SUMMARY

The purpose of this master thesis was to develop and construct the explosion system for laboratory pre-treatment device based on nitrogen explosion, in order to improve the efficiency of the pre-treatment of lignocellulosic biomass and to ensure biomass release from the device. In the literature review, the biofuels, biomass (including lignocellulose), its pre-treatment methods and their effects on lignocellulosic biomass were described. In the practical part of the work, the performance requirements were determined for the device. The explosion system and a support structure for the safe use of the device was developed, based on the requirements.

During the work, the nozzle was defined for the pre-treatment device, which provides more efficient destruction of the cell structure of cellulosic biomass, by increasing the specific surface area available for enzymes and thereby increasing the efficiency of the hydrolysis process.

It is expedient to release the biomass mixture vertically downstream from reactor in order to achieve better pre-treatment effect, so that all biomass is disposed from the reactor. This necessitates the development of a supporting structure that would keep the device in such way that biomass can be diverted into the collection vessel. The calculations showed that the forces acting on pressure release will raise the reactor into air, so a „simple“ structure is not enough, the device must be firmly fixed to the structure in order to be able to use the equipment safely. In the Solid Edge simulation environment, the designed supporting structure was tested for durability of the forces affecting (incl. temperature effect) from the use of this pre-treatment device.

In future work, a smooth biomass input should be developed for the pre-treatment device in order to make it flow-through for continuous process. In the framework of this thesis, the focus was on the device's explosion system, to an output, that is directly related to the departure of a biomass mixture by explosive pressure reduction. This is a further development of the laboratory device and requires subsequent research and development to make the device suitable for large scale production.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. **H, B, Aditiya., T, M, I, Mahlia., W, T, Chong., H, Nur., A, H, Sebyang.** (2016). Second generation bioethanol production: A critical review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 66. Lehekülj 631-653. Kättesaadav: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032116303434> (07.05.2018)
2. **Vikipeedia.** (2017). Bioetanool. Kättesaadav: <https://et.wikipedia.org/wiki/Bioetanool> (07.05.2018)
3. Riigi Teataja, Energiaseadus, 1. peatükk, 2. paragrahv. Kättesaadav: <https://www.riigiteataja.ee/akt/207127> (01.02.2017)
4. Eesti Lennuakadeemia. (2009). Biokütused mootorikütusena. Kättesaadav: <http://www.eava.ee/opiobjektid/mto/biokytus/> (15.05.2018)
5. **Eesti Entsüklopeedia.** (VE, 2006; EME 2, 2009). Biokütus. Kättesaadav: <http://entsyklopeedia.ee/artikkel/biok%C3%BCtus> (27.02.2018)
6. **P, S, Nigam., A, Singh.** (2011). Production of liquid biofuels from renewable resources. Progress in Energy and Combustion Science. Volume 37. Leheküljed 52-68. Kättesaadav: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128510000353> (27.02.2018)
7. **S, V, Singh., Z, Ming., P, S, Fennell., N, Shah., E, J, Anthony.** (2017). Progress in biofuel production from gasification. Progress in Energy and Combustion Science. Volume 61. Leheküljed 189-248. Kättesaadav: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036012851630106X> (27.02.2018)
8. **S, N, Naik., V, V, Goud., P, K, Rout., A, K, Dalai.** (2010). Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 14. Leheküljed 578-597. Kättesaadav: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032109002342> (28.02.2018)
9. **W, Chen., B, Lin., M, Huang., J, Chang.** (2015). Thermochemical conversion of microalgal biomass into biofuels: A review. Bioresource Technology. Volume 184. Leheküljed 314-327. Kättesaadav: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852414016526> (28.02.2018)
10. **K, Dutta., A, Davarey., J, Lin.** (2014). Evolution retrospective for alternative fuels: First to fourth generation. Renewable Energy. Volume 69. Leheküljed 114-122.

- Kättesaadav: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148114001359>
(01.03.2018)
11. EU parlamendi uuringukeskus. Biomass for electricity and heating: opportunities and challenges. Lehekülg 2 Kättesaadav: [http://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2015/568329/EPRS_BRI\(2015\)_568329_EN.pdf](http://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2015/568329/EPRS_BRI(2015)_568329_EN.pdf) (31.01.2017)
 12. **C-H, Zhou., X, Xia., C-X Lin., D-C, Tong., J, Beltramini.** (2011). Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. Chemical Society Reviews. Issue 11. Kättesaadav: <http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2011/CS/C1CS15124J#!divAbstract> (16.05.2018)
 13. Royal society of chemistry. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. (2015). Kättesaadav: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/py/c5py00263j> (02.02.2017)
 14. **Y, Ahn., J, H, Hong., H, Kim., S, H, Lee., H, J, Kim., Y-H, Y., Y-H, Kim.** (2012). Electrospinning of lignocellulosic biomass using ionic liquid. Carbohydrate Polymers. Volume 88, Issue 1. Leheküljed 395-398. Kättesaadav: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861711011313?via%3Dihub> (16.05.2018)
 15. **Francesco, Cherubini.** (2010). The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. Energy Conversion and Management. Volume 51, Issue 7. Leheküljed 1412-1421. Kättesaadav: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890410000373?via%3Dihub> (16.05.2018)
 16. **M, J, Taherzadeh., K, Karimi.** (2008). Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review. Biofuels R&D: Securing the Planet's Future Energy Needs. Volume 9, Issue 9. Leheküljed 1621-1651: Kättesaadav: <http://www.mdpi.com/1422-0067/9/9/1621> (16.05.2018)
 17. **A, Barakat., H, Vries., X, Rouau.** (2013). Dry fractionation process as an important step in current and future lignocellulose biorefineries: A review. Bioresource Technology. Volume 134. Kättesaadav: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852413002010?via%3Dihub> (16.05.2018)

18. **N, Sorek., T, H, Yeats., H, Szemenyei., H, Youngs., C, R, Somerville.** (2014). The Implications of Lignocellulosic Biomass Chemical Composition for the Production of Advanced Biofuels. *BioScience*, Volume 64. Leheküljed 192-201. Kättesaadav: <https://academic.oup.com/bioscience/article/64/3/192/224641> (27.02.2018)
19. **P, Bajpai.** (2016). Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production, *SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability*. Peatükk 2, leheküljed 7-8.
20. **H, Chen.** (2014). Biotechnology of Lignocellulose. Chemical Composition and Structure of Natural Lignocellulose. Peatükk 2, leheküljed 29-30.
21. **P, F, H, Harmsen., W, J, J, Huijgen., L, M, Bermúdez López., R, R, C, Bakker.** (2010). Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass. Wageningen University & Research centre - Food & Biobased Research. Leheküljed 21. Kättesaadav: <https://www.ecn.nl/docs/library/report/2010/e10013.pdf> (04.02.2018)
22. **J, Perez.** (2002). Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. Leheküljed 54-55. Kättesaadav: <http://www.im.microbios.org/articles0203/2002/june/02%20Perez.pdf> (06.02.2017)
23. **B, S, Kaith., H, Mittal., J, Jindal., M, Maiti., S, Kalia.** (2015). Cellulose Fibers: Bio- and Nano- Polymer Composites. *Environment Benevolent Biodegradable Polymers: Synthesis, Biodegradability, and Applications*. Kättesaadav: https://www.researchgate.net/publication/279351129_Cellulose_Fibers_Bio-and_Nano-Polymer_Composites (26.02.2018)
24. **J, Barros., H, Serk., I, Granlund., E, Pesquet.** (2015). The cell biology of lignification in higher plants. Kättesaadav: <https://academic.oup.com/aob/article/115/7/1053/173189/The-cell-biology-of-lignification-in-higher-plants> (08.02.2017)
25. **N, Mosier., M, Ladisch., C, Wyman., B, Dale., R, Elander., Y, Y, Lee., M, Holtzapple.** (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*. Volume 96, Issue 6. Leheküljed 673-686, Kättesaadav: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852404002536> (16.05.2018)
26. **P, Kumar., D, M, Barrett., M, J. Delwiche., P, Stroeve.** (2009). Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Kättesaadav: <http://ucanr.edu/datastoreFiles/234-1388.pdf> (04.02.2018)

27. **H, Chen., J, Liu., X Chang., D, Chen., Y, Xue., P, Liu., H, Lin., S, Han.** (2017). A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals. Fuel Processing Technology. Lehekülg 196-206. Kättesaadav: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382016311766> (04.02.2018)
28. **S, H, Mood., A, H, Golfeshan., M, Tabatabaei., G, S, Jouzani., G, H, Najafi., M, Gholami., M, Ardjmand.** (2013). Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Leheküljed 77-93. Kättesaadav: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113004103> (12.02.2018)
29. **M, Raud., J, Olt., T, Kikas.** (2016). N₂ explosive decompression pretreatment of biomass for lignocellulosic ethanol production. Biomass and Bioenergy. Volume 90. Lehekülg 1-6. Kättesaadav: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953416300964#bib12> (18.03.2018)
30. **Cambi Technology AS.** (2013). METHOD AND DEVICE FOR THERMAL BIOLOGICAL BREAKDOWN AND DEWATERING OF BIOMASS. Wipo patentscope. Kättesaadav: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=AU205648332&recNum=1&of fice=&queryString=FP%3A%28steam+explosion%29&prevFilter=&sortOption=Pub+Date+Desc&maxRec=1822> (09.04.2018)
31. **C, Liu., K, Wenger.** (2008). Two-stage process for biomass pretreatment. Google patents. Kättesaadav: <https://patents.google.com/patent/WO2010071805A2/en?q=steam+explosion&q=pretreatment> (09.04.2018)
32. **I, B, Perdices., M, B, Perdices., J, O, Dominguez., J, C, Garcia.** (2007). Procedure for the production of ethanol from lignocellulosic biomass using a new heat-tolerant yeast. Google patents. Kättesaadav: <https://patents.google.com/patent/US20020164730A1/en?q=biomass&q=pretreatment&q=explosion> (09.04.2018)
33. **B, Dale.** (2010). Process for the treatment of lignocellulosic biomass. Google patents. Kättesaadav: <https://patents.google.com/patent/US20080008783A1/en?q=Lignocellulosic+biomass&q=pretreatment&q=AFEX> (09.04.2018)

34. **Riigikogu.** (2015). Seadme ohutuse seadus. Riigi Teataja. Kättesaadav: <https://www.riigiteataja.ee/akt/123032015004> (10.04.2018)
35. **I, Martinez.** (s.a). Nozzles. Kättesaadav: <http://webserver.dmt.upm.es/~isidoro/bk3/c17/Nozzles.pdf> (27.03.2018)
36. **Nozzle Network Co.** (s.a). Nozzle performance data. The World of Nozzles: Practical Edition Valuable Tips on Selecting Nozzle. Kättesaadav: http://www.nozzle-network.com/knowledge/know_practical_7.html (29.03.2018)
37. **Lechler.** (s.a). Full cone nozzles. Tootekataloog. Kättesaadav: https://www.lechler.com/fileadmin/media/kataloge/pdfs/industrie/katalog/EN/03_voll_kegel/03_Full_cone_nozzles_Lechler_GB.pdf (21.04.2018)
38. **PNR.** (s.a). Full cone nozzles – Technology. Tootekataloog. Kättesaadav: <http://www.pnr.eu/wp-content/uploads/2017/05/FULL-CONE-NOZZLES.pdf>
39. **CropNutrition.** (s.a). Soil pH. Kättesaadav: <http://www.cropnutrition.com/efu-soil-ph> (21.04.2018)
40. **Wikipedia.** (2015). AISI-316. Kättesaadav: <https://et.wikipedia.org/wiki/AISI-316> (21.04.2018)
41. **Neutrium.** (2015). Calculation of flow through nozzles and orifices. Kättesaadav: https://neutrium.net/fluid_flow/calculation-of-flow-through-nozzles-and-orifices/ (22.04.2018)
42. **V, Rooni.** (2015). LIGNOTSELLULOOSSE TOORME LAGUNDAMINE PLAHVATUSLIKU RÕHUMUUTUSE MEETODIL. Magistritöö. Eesti Maaülikool.
43. **T, Benson.** (2014). Newton's First Law Applied to Rocket Liftoff. NASA. Kättesaadav: <https://www.grc.nasa.gov/www/k-12/rocket/newton1r.html> (22.04.2018)
44. **N, Hall.** (2015). General Thrust Equation. NASA. Kättesaadav: <https://www.grc.nasa.gov/www/k-12/airplane/thrsteq.html> (22.04.2018)
45. **I, Kleis., H, Arumäe.** (2001). Rakendusmehaanika. Kättesaadav: http://www.ene.ttu.ee/leonardo/rak_meh/Rakendusmehaanika.pdf (10.05.2018)

LISAD

Lihtlitsents lõputöö salvestamiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks ning juhendaja(te) kinnitus lõputöö kaitsmisele lubamise kohta

Mina, Vilnis Polis,

(04.09.1992)

1. annan Eesti Maaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud lõputöö:
Läbivoolulise lämmastikplahvatusel põhineva bioetanooli tootmiseseadme plahvatussüsteemi
konstrueerimine,

mille juhendajad on Timo Kikas ja Vahur Rooni,

- 1.1. salvestamiseks säilitamise eesmärgil,
- 1.2. digiarhiivi DSpace lisamiseks ja
- 1.3. veebikeskkonnas üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile;
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Lõputöö autor

allkiri

Tartu, 28.05.2018

Juhendaja(te) kinnitus lõputöö kaitsmisele lubamise kohta

Luban lõputöö kaitsmisele.

(juhendaja nimi ja allkiri)

(kuupäev)

(juhendaja nimi ja allkiri)

(kuupäev)